ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ACHTZEHNTER BAND.

NEBST EINER KUPFERTAFEL UND ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1859.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND ACHTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND VIER UND ACHTZIGSTER.

NEBST EINER KUPFERTAFEL UND ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1859.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CVIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

(*Geschlossen am* 22. *August* 1859.)

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 27. *September* 1859.)

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 12. *October* 1859.)

Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 12. *November* 1859.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

1859. ANNALEN №. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CVIII.

I. *Ueber die verschiedenen Zustände der Kieselsäure; von Heinr. Rose.*

Die von Wöhler entdeckten interessanten Verbindungen des Kiesels, die niedrige Oxydationsstufe desselben, und seine Verbindung mit Wasserstoff, so wie die nicht minder wichtigen Untersuchungen von Marignac, über die Isomorphie der Kieselfluoride mit den Zinnfluoriden, aus denen sich ergeben hat, dafs dem Kiesel ein anderes Atomgewicht als bisher zuertheilt werden mufs, müssen immer mehr die Aufmerksamkeit auf die in so vieler Hinsicht räthselhafte Kieselsäure lenken. Es scheint daher zweckmäfsig zu seyn, die verschiedenen Zustände derselben näher zu betrachten, besonders auch weil sich aus solchen Betrachtungen Schlüsse von einem sehr allgemeinen Interesse folgern lassen.

Wir verdanken besonders Gr. Schaffgotsch eine Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen der Kieselsäure [1]). Aus diesen so wie aus anderen Beobachtungen ergeben sich folgende Resultate:

Es giebt zwei bestimmt verschiedene Zustände der Kieselsäure. In dem einen hat sie das spec. Gewicht 2,6; in dem andern das von 2,2 bis 2,3.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 findet sich nur krystallisirt, so wie mehr oder weniger krystallinisch dicht; während die Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,2 nur im amorphen Zustand erscheint.

Krystallisirte Kieselsäure bildet den Bergkrystall, den Quarz, den Amethyst, den Sandstein, so wie auch den Sand,

1) Pogg. Ann. Bd 68, S. 147

der gewöhnlich durch mechanische Zertrümmerung des Quarzes oder bisweilen auch durch Abscheidung im deutlich krystallinischen Zustand entstanden ist. Im dichten (krystallinischen) Zustand finden wir die Kieselsäure im Chalcedon, im Chrysopras, im Hornstein, im Feuerstein, in manchem aber nicht jedem versteinertem Holze und in ähnlichen Kieselmassen, welche theils durch die Art ihrer Entstehung, theils durch sehr geringe unwesentliche Beimengungen von einander in etwas sich unterscheiden. Beide Arten der Kieselsäure, die krystallisirte, und die im dichten Zustande haben dasselbe spec. Gewicht; nur ist das der letzteren um ein sehr weniges geringer, geht aber nicht unter 2,6. Auch enthält diese oft einen geringen Gehalt von Wasser und von anderen flüchtigen Bestandtheilen, welche zum Theil von der organischen Substanz herrühren, deren Raum die verdrängende Kieselsäure eingenommen hat. Aber diese fremden Bestandtheile machen nur ungefähr ein Procent aus, gewöhnlich weniger.

Dafs die dichte (krystallinische) Kieselsäure sich von der deutlich krystallisirten wesentlich nicht unterscheidet, ergiebt sich daraus, dafs beide in den meisten chemischen Eigenschaften übereinstimmen, sie haben ferner ein gleiches spec. Gewicht, so wie gleiche Härte und polarisiren beide das Licht, wodurch sie sich von der amorphen Kieselsäure unterscheiden. Die krystallisirte Kieselsäure des Bergkrystalls verhält sich zu der dichten (krystallinischen) des Feuersteins wie deutlich krystallisirter Kalkspath zu einem dichten Kalkstein, wie z. B. zu dem lithographischen Steine von Soolenhofen.

Wenn der krystallisirte Quarz in einigen Eigenschaften von der dichten (krystallinischen) Kieselsäure abweicht, so rührt diefs davon her, dafs diese aus einem Aggregat von kleinen Krystallen besteht. Etwas Aehnliches findet auch bei anderen Substanzen statt. So löst sich in ganzen Stücken bekanntlich der Kandiszucker langsamer in Wasser auf, als der Hutzucker. Wie ersterer wird auch der Quarz in ganzen Stücken schwerer von Auflösungsmitteln angegriffen

als die dichte Kieselsäure. Ueberzieht man die Flächen eines Bergkrystalls mit einer Wachsdecke, in welcher man Schriftzüge gemacht, und setzt das Ganze den Dämpfen der Fluorwasserstoffsäure aus, so kann man nicht auf gleiche Weise eine Aetzung hervorbringen, wie auf Glas. Eine Platte von Chalcedon aber wird auf diese Weise in derselben Zeit stark geäzt. Wählt man eine Platte, welche aus abwechselnden Lagen von Chalcedon, und deutlich krystallisirtem Quarz besteht, so wird letzterer nicht angegriffen, während die Schriftzüge auf ersterem mit der gröfsten Deutlichkeit zu erkennen sind.

Wird aber der krystallisirte Quarz fein gepulvert und geschlämmt, so zeigt er sich wenig verschieden von einem auf gleiche Weise zubereiteten Feuerstein. Beide widerstehen auf gleiche Weise der Einwirkung einer kochenden Lösung von Kalihydrat und von kohlensaurem Alkali. Durch langes Kochen sind beide nicht unauflöslich in beiden Reagentien, aber die Mengen, die davon aufgelöst werden, sind sehr gering, während die amorphe Kieselsäure in der gröfsten Menge durch Kochen in derselben Zeit von beiden Auflösungsmitteln aufgenommen wird.

Dafs die Kieselsäure von der dichten krystallinischen Beschaffenheit, wie sie z. B. im Feuerstein vorkommt, nur auf nassem Wege entstanden seyn kann, kann wohl von Niemand bezweifelt werden. In dem versteinerten Holze, in welchem oft ganze Drusen von krystallisirtem Quarze vorkommen, erkennen wir noch die ganze Structur des Holzes im unverletzten Zustande. Bei diesem glückt es sogar bisweilen in dünnen Schliffen sehr deutlich gebildete Querdurchschnitte von dem regulären sechsseitigen Prisma des krystallisirten Quarzes mikroskopisch als Ausfüllung der Zellen wahrzunehmen. In dem Feuerstein hat Ehrenberg noch deutliche Infusorien gefunden, und eben so bildet bekanntlich Feuerstein die Ausfüllungsmasse von Versteinerungen der verschiedensten Animalien.

Dafs aber auch die deutlich krystallisirte Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, wie sie im Bergkrystall und im

Quarz erscheint, wahrscheinlich nur auf nassem Wege oder doch nur mit Hülfe des Wassers entstanden seyn kann, kann aus einer Reihe von Thatsachen geschlossen werden.

Es ist gelungen, die Kieselsäure im krystallisirten Zustande von der Form des Bergkrystalls künstlich darzustellen, aber nur auf nassem Wege. Indem Sénarmont Kieselsäure im Zustande des Ausscheidens in Wasser löste, das mit Kohlensäure angeschwängert, oder besser noch mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt war, und eine solche Lösung in verschlossenen Gefäfsen langsam bis zu 200° bis 300° erhitzte, erhielt er kleine Krystalle mit allen Eigenschaften des Quarzes [1]). Wenn aber Veränderungen in einer Lösung bei erhöhter Temperatur entstehen, so erfolgten dieselben gewöhnlich auch bei niedrigerer Temperatur nur in einer bei weitem längeren Zeit.

Früher schon hatte Daubrée Kieselsäure im krystallinischem Zustand, aber nicht im deutlich krystallisirten Zustand erhalten, indem er Chlorkieselgas und auch Fluorkieselgas mit Wasserdämpfen gemengt durch eine glühende Porcellanröhre streichen liefs [2]). Später erhielt er aber deutliche Quarzkrystalle, indem er Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte [3]). Die kieselsaure Kalkerde des Glases bildete Tafelspath, die Alkalien hingegen und die Kieselsäure lösten sich auf, aber letztere krystallisirte aus der Lösung als Quarz und bildete Incrustationen, die denen, welche in der Natur vorkommen, ähnlich waren. Die erhaltenen Quarzkrystalle waren oft von einer vollkommnen Durchsichtigkeit und erreichten bisweilen die Länge von zwei Millimetern.

Dafs die krystallisirte Kieselsäure sich in vielen Formationen neben der dichten krystallinischen gebildet hat, und noch bildet, zeigt ebenfalls, dafs sie auf nassem Wege erzeugt werden kann.

Dahingegen ist es nicht gelungen, krystallisirte oder

1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3. Reihe, Bd. 32, S. 142.
2) *Annales des mines*, 4. Reihe, Bd. 16, S. 138.
3) *Compt. rendus*, 2. Semester Bd. 57, S. 792.

krystallinisch-dichte Kieselsäure durch Schmelzung zu erhalten, obgleich mannichfaltige Versuche darüber angestellt worden sind.

Der Hauptgrund gegen die Annahme, dafs der Quarz vor seiner Erstarrung im feurig geschmolzenen Zustande gewesen, ist der Umstand, dafs, wenn man durch eine hohe Temperatur den Quarz zum Schmelzen gebracht hat, der geschmolzene Quarz eine ganz andere Modification der Kieselsäure bildet, nämlich die von der Dichtigkeit 2,2.

Es ist schon früher Davy, Clarke, Stromeyer, Marcet und anderen gelungen, Kieselsäure zu einer klaren Perle zu schmelzen; in neuerer Zeit aber haben Gaudin und Ch. St. Claire-Déville es dahin gebracht, bedeutende Mengen von Quarzkrystallen, also Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, zu grofsen Tropfen zu schmelzen und zu Fäden auszuziehen [1]). Später ist es Déville gelungen, selbst Mengen von Kieselsäure von 30 Grm. zum Schmelzen zu bringen [2]). Diese Kieselsäure ist aber nach dem Schmelzen vollkommen amorph, vollkommen durchsichtig wie Glas und hat das spec. Gewicht 2,2. Von einer solchen geringen Dichtigkeit findet man keine krystallinische Kieselsäure in der Natur, namentlich nicht im Granit.

Man könnte vielleicht annehmen, dafs die geschmolzene Kieselsäure durch sehr allmähliches Erkalten in den krystallisirten Zustand, wie sie sich im Granite findet, übergegangen sey, oder auch durch eine langedauernde erhöhte Temperatur, bei welcher sie aber nicht zum Schmelzen kommen konnte, wie das Glas, dem die Kieselsäure in so fern ähnlich ist, als es auch beim Schmelzen eine teigige Masse bildet. Es ist diefs aber unwahrscheinlich. Wenn auch der Granit bei seinem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande durch eine äufsert allmähliche Abkühlung erkaltet seyn sollte, so konnte diefs doch bei den ungeheuren Massen der Gebirgsart nicht so vollkommen gleichförmig geschehen, dafs nicht an einigen Stellen sie etwas rascher

1) *Comptes rendus* Bd. 40, S. 769.

2) *Ann. de chim. et de phys.* 3. Reihe, Bd 46, S. 202.

hätte erfolgen müssen. Aber nirgends, auch nicht da, wo eine schnellere Abkühlung hätte stattfinden können, findet man meines Wissens im Granite eine Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2.

Was nun aber die Veränderungen betrifft, welche die Kieselsäure erleidet, wenn sie einer hohen Temperatur lange ausgesetzt wird, bei welcher sie zwar noch nicht schmilzt, welche aber der, bei welcher die Schmelzung eintritt, sehr nahe liegt, so habe ich darüber eine Reihe von Versuchen angestellt.

Es wurde die Kieselsäure von verschiedenen Modificationen der höchsten Temperatur des Gutofens der hiesigen königl. Porcellanmanufactur ausgesetzt [1]). Die Temperatur, an den heifsesten Stellen desselben ist nach den Versuchen des Hrn. Elsner, ungefähr 2000° C. und diese hohe Hitze wirkte ungefähr 18 Stunden auf die Substanzen, worauf sie sehr allmählich abkühlten.

Die verschiedenen Arten der Kieselsäure wurden in Platintiegeln dieser Hitze ausgesetzt. Die Tiegel wurden, damit sie durch die Versuche am Gewichte nicht kleine Veränderungen erleiden könnten, in gröfsere Platintiegel gesetzt, und ein Zusammenschweifsen des Platins der beiden Tiegel an den Berührungsstellen durch Magnesia verhindert.

Ein vollkommen durchsichtiger Bergkrystall, der keine Sprünge zeigte, veränderte sich durch die Hitze des Porcellanofens nicht. Sein absolutes Gewicht war dasselbe geblieben und ebenso sein spec. Gewicht; denn dasselbe war vor dem Versuche 2,651, und nach demselben 2,650. Nur der Theil des Krystalls, der den Wänden des Tiegels zugekehrt war, und wo die Abkühlung etwas schneller stattfinden mufste, hatte kleine Risse bekommen und war dadurch undurchsichtig geworden. Das Platin des Tiegels war durch die hohe Temperatur dem Schmelzen nahe gewesen, und zeigte ein etwas krystallinisches Ansehen. Da wo Kanten vom Prisma des Krystalls die Wände des Tiegels

1) Ich verdanke der grofsen Gefälligkeit der HH. Kolbe und Elsner die Benutzung dieses Ofens.

berührten, hatten sich Einschnitte gebildet; der Krystall war aber mit dem Metall nicht zusammengesintert.

Wurden aber Krystalle von derselben Druse, und von demselben spec. Gewicht, bei denen die Zuspitzungen und die daran gränzenden Theile des Prismas zwar vollkommen durchsichtig, die unteren Theile desselben aber voller kleiner Sprünge und daher weniger durchsichtig waren, derselben Hitze des Ofens ausgesetzt, so blieben die durchsichtigen Theile des Bergkrystalls vollkommen unverändert, die weniger durchsichtigen Theile derselben aber waren noch undurchsichtiger geworden, und liefsen sich mit den Fingern zu einem groben Pulver zerdrücken. Dasselbe bestand noch gröfstentheils aus durchsichtigen groben Stücken und Körnern von unverändertem Bergkrystall, andere Stücke hingegen waren opalartig geworden, und liefsen sich leicht zu Pulver reiben. Das grobe Pulver hatte ein spec. Gewicht von 2,613. Ein kleiner Theil der Kieselsäure des Krystalls war also in eine Modification von geringerer Dichtigkeit übergegangen.

Ein völlig unverletzter Bergkrystall widersteht also einer lange anhaltenden Temperatur besser als ein anderer, dessen Prisma an einigen Stellen durch Zerklüftungen verletzt war. Es liefs sich vermuthen, dafs der Bergkrystall von sehr starker Zertheilung einer starken Erhitzung noch weniger Widerstand leisten würde.

Es wurde deshalb ein vollkommen klarer, unverletzter Bergkrystall aufs feinste auf einer Agatplatte präparirt, und das Pulver in einem Platintiegel der hohen Temperatur des Porcellanofens ausgesetzt. Es sinterte dadurch zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liefs. Die Dichtigkeit des Pulvers war nun 2,394. Dasselbe Pulver wurde zum zweiten Male der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt. Es war weniger zusammengesintert, als wie durch die erste Behandlung. Das spec. Gew. des Pulvers war bis 2,329 verringert.

Quarz, von weifsem Flins bei Schreibershau in Schlesien, welcher für die dortige Josephinen Glashütte calcinirt und

dann ins Wasser geworfen wird, um leicht pulverisirt werden zu können, hatte durch das Glühen seine ursprüngliche Dichtigkeit fast nicht verändert und zeigte das spec. Gew. 2,646.

Feuerstein von schwärzlicher Farbe und von einer Dichtigkeit von 2,591 behielt durch die Hitze des Porcellanofens zwar seine Form, seine Kanten hatten sogar durch ihre Berührung mit dem Platin Einschnitte in demselben hervorgebracht, er war aber vollständig weiſs geworden, und lieſs sich mit der gröſsten Leichtigkeit im Mörser zu einem feinen Pulver zerreiben. Das spec. Gewicht eines ganzen Stücks war 2,218 geworden; als feines Pulver zeigte es aber die Dichtigkeit 2,237.

Das Resultat dieser Versuche erscheint mir von Interesse. Man ersieht daraus, daſs ein und dieselbe hohe Temperatur auf dieselbe Materie in derselben Zeit verschieden einwirkt, je nachdem diese Materie aus einem einzigen ganz unverletzten Krystalle, oder aus Pulver, oder aus einem Aggregat von kleinen Krystallen besteht, wie dieſs in dem Feuerstein der Fall ist. Aber auch der Umstand ist bemerkenswerth, daſs durch eine hohe Temperatur, welche aber noch nicht das Schmelzen der Kieselsäure bewirken konnte, die krystallinische Kieselsäure ohne auch nur eine anfangende Schmelzung zu zeigen, in die amorphe Modification übergehen kann.

Die zweite Modification der Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 erhält man, auſser durch das Schmelzen oder durch das starke Erhitzen der krystallisirten Kieselsäure auf mehrerlei Weise. Sie entsteht, wenn man die Säure von dem spec. Gewichte 2,6 mit Alkalien oder mit anderen starken Basen schmelzt, und die erhaltenen Silicate durch stärkere Säuren zersetzt. Die Kieselsäure scheidet sich in Gestalt dicker gelatinöser Flocken aus, die durch hinzugefügtes Wasser sich nicht auflösen. Die ganze Masse der Kieselsäure wird aber nicht gefällt, sondern ein Theil bleibt aufgelöst; durch längeres Stehen erstarrt diese Lösung zu einer Gallerte. War bei der Zersetzung des Silicats viel Wasser oder eine sehr verdünnte Säure angewandt worden,

so wird anfangs keine Ausscheidung der Kieselsäure bewirkt; gewöhnlich aber erstarrt durch langes Stehen das Ganze zu einer zitternden durchsichtigen Gallerte. Verdünnt man diese mit Wasser, so bleibt fast alle Kieselsäure in Gestalt von Flocken ungelöst. Die Lösung des Silicats mufs mit sehr vielem Wasser verdünnt worden seyn, wenn nach Uebersättigung mit einer Säure diese Erscheinung nicht eintritt; aber auch in diesem Falle bemerkt man nach sehr langem Stehen, freilich oft erst nach Wochen und Monaten Andeutungen von einer gallertartigen Ausscheidung der Kieselsäure. Diese gallertartige Ausscheidung der Kieselsäure erfolgt um so weniger und um so langsamer je mehr Salze in der Lösung sind; also auch je mehr Alkali beim Schmelzen angewandt worden war. Concentrirt man eine sauer gemachte klare Lösung durch Abdampfen, so erstarrt sie bei einer gewissen Concentration nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte und setzt man das Abdampfen bis zur völligen Trocknifs fort, so hat bekanntlich die ausgeschiedene Kieselsäure ihren gallertartigen Zustand verloren, und nimmt denselben auch nicht durch irgend eine Behandlung mit Wasser oder mit Säuren wieder an. Sie ist pulverförmig geworden und hat das spec. Gewicht 2,2, das unter gewissen Umständen bisweilen bis zu 2,3 steigen kann.

Die in der Natur vorkommenden Silicate verhalten sich bekanntlich gegen Reagentien, namentlich gegen stärkere Säuren, verschieden. Sie werden entweder durch Säuren zersetzt, oder sie widerstehen der Einwirkung selbst oft der stärksten Säuren.

Aber auch die durh Säuren zersetzbaren Silicate verhalten sich gegen dieselben verschieden.

Einige aber nur sehr wenige kieselsaure Verbindungen lösen sich im gepulverten Zustande wie viele der künstlich dargestellten alkalischen Silicate vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit in Säuren auf. Es mufs dazu aber die Säure verdünnt angewandt werden, denn namentlich mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelatiniren diese Silicate. Alle Säuren äufsern auf diese Mineralien dieselbe auflösende

Wirkung, und zwar nicht nur mineralische Säuren, sondern auch Oxalsäure, Weinsteinsäure und Essigsäure. Die Lösungen gelatiniren erst, wenn man sie durch Abdampfen concentrirt hat, oder auch nach sehr langem Stehen. Die abgeschiedene Kieselsäure ist dann von der Dichtigkeit 2,2.

Zu diesen Mineralien gehören nur der Sodalit, der Cancrinit, der Nosean, der Hauyn und der Lasurstein.

Die meisten der durch Säuren zersetzbaren Silicate erstarren, wenn man sie im fein gepulverten Zustande mit Säuren namentlich mit nicht zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergiefst, nach kurzer Zeit zu einer gelatinösen Masse. Wendet man eine verdünnte Säure an, so scheidet sich nach einiger Zeit der gröfste Theil der Kieselsäure oder fast die ganze Menge derselben in Gestalt unlöslicher flockiger Klümpchen aus. Dasselbe geschieht, wenn man die Gallerte mit Wasser verdünnt. Lassen sich die Silicate sehr leicht durch Säuren zersetzen, und wendet man Stückchen und nicht Pulver an, so läfst die gallertartige durchsichtige ausgeschiedene Kieselsäure noch deutlich die Form der Stücke erkennen. Es ist diefs namentlich bei dem Tafelspathe der Fall [1]).

Die auf diese Weise ausgeschiedene Kieselsäure ist ebenfalls von der Dichtigkeit 2,2.

Zu diesen kieselsauren Verbindungen gehören besonders diejenigen, welche man im Allgemeinen Zeolithe nennt, von denen jedoch einige wenige sich auf eine andere Weise gegen Säuren verhalten. Es sind namentlich die Silicate mit Krystallwasser, welche mit Säuren gelatiniren, jedoch, wie weiter unten bemerkt werden soll, nicht alle, und andrerseits geben auch mehrere ganz wasserfreie Silicate mit Säuren eine Gallerte, wie z. B. der Nephelin und Elaeolith, der Gadolinit und andere.

Mehrere von den Zeolithen, welche durch Säuren gelatiniren, können sich in sehr verdünnten Säuren vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auflösen, während sie durch etwas stärkere, aber immer noch verdünnte Säuren in eine

1) Gilbert's Ann. Bd. 72, S. 70.

Gallerte verwandelt werden. Von dieser Art ist namentlich der Mesotyp.

Wenn man Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, oder auch andere Kieselsäure oder irgend ein Silicat, es mag schwer oder leicht durch Säuren zu zerlegen seyn, mit kohlensaurem Alkali geschmelzt hat, so hat sich ein wasserfreies Silicat von dieser Art gebildet; nur enthält dasselbe noch beigemengtes kohlensaures Alkali.

Die kieselsauren Verbindungen mit Krystallwasser, welche durch Säuren leicht zersetzt werden, verlieren diese Eigenschaft, wenn sie geglüht worden sind. Damour hat gezeigt, dafs bei diesen der Wassergehalt bei Temperaturen zwischen 40° und dem dunklen Rothglühen fortgeht, dafs sie aber dann noch das Wasser aus der wasserhaltigen Luft wieder aufnehmen können. Werden sie aber stärker geglüht, so werden sie im gepulverten Zustande durch Säuren gar nicht oder unvollständig zerlegt, oder es scheidet sich bei längerer Behandlung mit starken Säuren die Kieselsäure als Pulver und nicht als schleimige Gallerte aus.

Auch mehrere von den Silicaten, welche wasserfrei sind, und bei deren Zersetzung durch Säuren die Kieselsäure sich gallertartig ausscheidet, werden nach dem Glühen durch Säuren nicht oder schwer zersetzt; die Kieselsäure scheidet sich auch dann aber als Pulver und nicht als Gallerte aus. Diefs ist namentlich bei dem Gadolinite der Fall.

Einige in der Natur vorkommende kieselsaure Verbinbindungen werden im fein gepulverten Zustande durch Säuren so zersetzt, dafs sie keine Gallerte bilden, sondern dafs sich die Kieselsäure wie bei den so eben erwähnten geglühten wasserhaltigen Zeolithen als Pulver abscheidet. Im Ganzen werden diese Mineralien schwer und oft nur sehr unvollkommen zerlegt und erfordern eine längere Digestion mit der concentrirten Säure. Zu diesen Mineralien gehören auch wie schon oben bemerkt wurde einige Zeolithe mit Krystallwasser wie der Stilbit, der Epistilbit und der Desmin.

Die Kieselsäure, welche auf diese Weise ausgeschieden

wird, hat wenn sie rein erhalten worden ist, das spec. Gewicht 2,2.

Manche Mineralien, welche oft eine sehr ähnliche Zusammensetzung und sogar bisweilen dieselbe Form besitzen, unterscheiden sich durch das verschiedene Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure wesentlich von einander. So giebt das Pulver des Analcims mit Chlorwasserstoffsäure eine Gallerte, während aus dem Leucit, der kein Wasser enthält, sonst aber eine ganz analoge Zusammensetzung mit dem Analcim theilt, nur dafs dieser Natron, jener Kali enthält, die Kieselsäure als Pulver abgeschieden wird [1]).

Zwischen den in der Natur vorkommenden Silicaten, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, und denen, welche durch dieselben zersetzt werden, findet keine strenge Gränze statt. Viele von denen, die zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Mineralien gerechnet werden, lassen sich im sehr fein gepulverten Zustande durch anhaltende Digestion mit starken concentrirten Säuren oft theilweise, oft gröfstentheils zersetzen, und der Einwirkung der concentrirten Schwe-

1) Es hat diefs Fuchs zu der Annahme verleitet, dafs der Leucit, der nur in vulkanischen Laven gefunden wird, und bei ziemlich hohen Temperaturen nicht schmelzbar ist, ursprünglich wie der Analcim, mit dem er eine Krystallform theilt (die indessen zum regulären System gehört, und den verschiedensten Substanzen angehören kann), Wasser enthalten habe, und nur durch die höhere Temperatur einer vulkanischen Thätigkeit wasserfrei geworden, und ohne zu schmelzen und die Krystallform zu verändern in einen Zustand der Dichtigkeit versetzt worden sey, in welchem er die Eigenschaft durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure eine Gallerte zu erzeugen, gänzlich verloren habe. Es ist hierbei zu bemerken, dafs das vulkanische Feuer, dem der Leucit nach dieser Ansicht ausgesetzt gewesen ist, noch nicht den Hitzegrad der Gutöfen der hiesigen königl. Porcellanfabrik erreicht hat, durch welchen es Klaproth (Beiträge Bd. I, S. 20) gelang, beim Leucit eine anfangende Schmelzung zu erreichen, während er freilich im Innern noch wenig dadurch verändert wurde und noch stark glänzend erschien; die inliegende Hornblende (es mufs wohl heifsen Augit) war aber dadurch zu einzelnen schwarzen Tröpfchen geschmelzt. Auch Rammelsberg ist es gelungen, den Leucit vermittelst des Knallgasgebläses, und zwar zu einem durchsichtigen Glase zu schmelzen. (Pogg. Ann. Bd. 98, S 142).

felsäure bei erhöhter Temperatur widersteht wohl kaum irgend ein Silicat bei feiner Zertheilung. Aber immer scheidet sich bei schweren durch Säuren zersetzbaren Silicaten die Kieselsäure als feines Pulver, und nicht im gallertartigen Zustande ab. Eine etwas strengere Gränze läfst sich hingegen unter den Silicaten hinsichtlich der Art und Weise ziehen, wie die Kieselsäure aus denselben durch Säuren, ob im schleimig gallertartigen Zustand, ob als Pulver abgeschieden wird.

Aus der verschiedenen Art wie die Kieselsäure aus den Silicaten durch Säuren sich abscheidet, hat man geschlossen, dafs sie in zwei verschiedenen isomerischen Zuständen in denselben enthalten sey. Dieser Meinung ist Bischof [1]). Unterstützt wird sie durch die oben erwähnte Thatsache, dafs ungeglühte Zeolithe die Kieselsäure im gallertartigen Zustande, geglühte als Pulver abscheiden.

Zur nähern Prüfung dieser Ansicht wurde die Kieselsäure, welche aus den Silicaten im pulverigen, und im schleimig-gallertartigen Zustande ausgeschieden worden, genauer untersucht.

Es wurde zur Darstellung der Kieselsäure im pulvrigen Zustande der Stilbit gewählt, der im fein zertheilten Zustande mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure 8 Tage hindurch theils bei erhöhter Temperatur, die oft bis zum Kochen stieg, theils bei gewöhnlicher digerirt wurde. Die ausgeschiedene und vollkommen ausgewaschene Kieselsäure wurde bei 150° C. getrocknet. Die Dichtigkeit derselben war 2,145. Die so getrocknete Kieselsäure enthielt indessen noch Wasser, und zwar 4,85 Proc., welches durch gelindes Glühen daraus ausgetrieben wurde. Die gelind geglühte Kieselsäure zeigte das spec. Gewicht 2,1897; nachdem sie eine halbe Stunde dem Weifsglühen nahe erhitzt worden war, hatte sie die Dichtigkeit 2,206 erreicht.

Zur Darstellung der schleimig-gallertartigen Kieselsäure diente Apophyllit, der im fein zertheilten Zustande ebenfalls durch sehr concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt

1) Dessen Lehrbuch der chem. und phys. Geologie, Bd. 2, S. 1221.

wurde. Die gelinde geglühte Kieselsäure hatte das spec. Gewicht 2,218, und nachdem sie eine halbe Stunde nahe bis zum Weifsglühen erhitzt worden war, die Dichtigkeit 2,22.

Wir sehen also, dafs die Kieselsäure, wenn sie aus den Silicaten durch Zersetzung vermittelst starker Säuren sich auf verschiedene Weise absondert, doch von derselben Dichtigkeit und von denselben Eigenschaften ist.

Wird die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 lange dem Weifsglühen ausgesetzt, so kann ihr spec. Gewicht sich bis zu 2,3 vermehren. Kieselsäure, aus Analysen von Silicaten, die nach langem Rothglühen eine Dichtigkeit von 2,251 zeigte, erhielt nach dem Glühen im Porcellanofen das spec. Gewicht 2,311. In ihrem äufsern Ansehen hatte sie sich nicht verändert und hatte keine annähernde Schmelzung oder Zusammensinterung erlitten.

In sehr vielen Fällen enthält die als Pulver aus den Silicaten abgeschiedene Kieselsäure noch fremde Bestandtheile, wenn auch oft nur in geringer Menge. Kocht man sie mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron, so löfst sie sich auch durch langes Kochen, und auch bei einem grofsen Ueberschusse von kohlensaurem Alkali nicht ganz vollständig auf. Das ungelöst Zurückbleibende besteht dann gewöhnlich aus Kieselsäure, die nur mit geringen Mengen, gewöhnlich nur mit einigen Procenten von Thonerde, Kalkerde und anderen Basen verbunden ist, durch deren Gegenwart aber die Kieselsäure die Eigenschaft verliert, sich beim Kochen in einem Ueberschufs von kohlensaurem Alkali vollständig aufzulösen. Die Kieselsäure bildet mit der geringen Menge von Basen ein sehr saures Silicat [1]).

Berzelius, der bei der Ausarbeitung der letzten Aus-

1) Man sollte es daher bei quantitativen Analysen nie unterlassen eine Kieselsäure, die durch Säuren aus Silicaten pulverförmig ausgeschieden worden, einer ferneren Untersuchung zu unterwerfen, was bei der Kieselsäure, die sich im schleimig-gallertartigen Zustand abgesondert hat, kaum nöthig ist.

gabe seines Lehrbuchs den Unterschied der verschiedenen Dichtigkeiten der Kieselsäure nicht kannte, nahm zwei isomerische Modificationen derselben an; eine im Wasser und in verdünnten Säuren lösliche (ᵇKieselsäure) und eine darin unlösliche (ᵃKieselsäure). Erstere kann in letztere übergehen. Je verdünnter die Säuren sind, um so langsamer geschieht die Verwandlung der einen Modification in die andere. Wenn man die Lösung des kieselsauren Kalis durch eine Säure zersetzt, so scheidet sich der gröfste Theil der Kieselsäure gallertartig aus; verdünnt man die Lösung vorher aber mit vielem Wasser, so bleibt sie nach der Uebersättigung vermittelst einer starken Säure vollkommen klar; nach sehr langer Zeit, wenn die Verdünnung nicht zu weit getrieben worden, verwandelt, wie diefs schon oben bemerkt wurde, sie sich in eine zitternde Gallerte, und das um so langsamer, oft erst nach Wochen und Monaten, je mehr Wasser zum kieselsauren Kali hinzugefügt worden war.

Schon blofses Wasser kann bisweilen die Ausscheidung der löslichen Kieselsäure im gallertartigen Zustand bedingen. Berzelius hat gezeigt, und Frémy hat es später bestätigt, dafs Schwefelkiesel sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser vollständig auflöst; nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Menge des angewandten Wassers scheidet sich aber die aufgelöste Kieselsäure gallertartig aus.

Die Kieselsäure, besonders wenn sie sich im gallertartigen Zustand abgeschieden hat, ist im Wasser vor dem Glühen in einem geringen Maafse löslich.

Wenn die Kieselsäure sich ausgeschieden hat, ob im schleimig-gallertartigen oder im pulverförmigen Zustand, so ist sie, wie wir gesehen haben, von derselben Beschaffenheit. Die Kieselsäure in ihrer Lösung im Wasser kann aber nicht als eine besondere Modification angesehen werden; wir wissen nicht, ob sie in ihrer Lösung als amorphe oder als krystallisirte Kieselsäure enthalten ist. Es hängt von der mehr oder weniger innigen Verbindung der Kieselsäure mit den Basen in den verschiedenen Silicaten ab,

ob sie aus diesen durch Säuren im pulverförmigen oder gallertartigen Zustand abgeschieden wird. Aus künstlich durch Schmelzen dargestellten Silicaten wird die Kieselsäure bald pulverförmig bald mehr gallertartig ausgeschieden, wenn diese bei stärkerer, oder bei schwächerer Hitze dargestellt worden sind.

Die amorphe Kieselsäure wird ferner durch Zersetzung des Fluorkieselgases vermittelst Wassers erhalten. Diese Kieselsäure, nachdem sie sich gallertartig ausgeschieden, ist löslicher im Wasser als irgend eine, welche auf andere Weise dargestellt worden ist. Sie ist nach dem Trocknen von solcher feinen Zertheilung, und bildet ein so feines Pulver, dafs, nachdem es gut getrocknet worden, es in einem Glase beim Schütteln desselben wie eine Flüssigkeit Wellen schlagen kann. Wegen der aufserordentlich voluminösen Beschaffenheit desselben ist es schon schwer das absolute Gewicht von einer gewissen Menge mit Sicherheit zu bestimmen; noch bei weitem schwieriger ist aber die Bestimmung des specifischen Gewichts. Graf Schaffgotsch hat dasselbe aber zu 2,2 bestimmt. Sie polarisirt das Licht nicht, ist daher amorph, wie andere Kieselsäure, welche sich gallertartig ausgeschieden hat. Wegen ihrer grofsen Zertheilung besitzt sie die chemischen Eigenschaften der amorphen Kieselsäure im höchsten Grade. — Wird diese Kieselsäure lange und anhaltend einem Weifsglühen ausgesetzt, so erhält sie, wie auch schon Gr. Schaffgotsch gefunden hat, die Dichtigkeit 2,301. Nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen, hatte sie das specifische Gewicht 2,291.

Auch die Kieselpanzer der Infusorien bestehen aus amorpher Kieselsäure. Sie polarisiren das Licht nicht, und haben nach Graf Schaffgotsch die Dichtigkeit 2,2. Infusorienpanzer aus der Lüneburger Haide, lange mit Chlorwasserstoffsäure und mit Wasser behandelt, hatten nach anhaltendem Rothglühen das specifische Gewicht 2,224; dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, zeigten sie die Dichtigkeit 2,303. — Wenn daher auf nassem Wege durch

die Natur die krystallisirte Kieselsäure von dem specifischen Gewichte 2,6 durch einen unorganischen Procefs gebildet wird, und gebildet worden ist, so verwandelt sich noch fortwährend dieselbe in amorphe Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 durch organische Processe.

Die beiden Modificationen der Kieselsäure von den Dichtigkeiten 2,6 und 2,2 unterscheiden sich wesentlich von einander in ihren chemischen Eigenschaften, wie diefs schon seit längerer Zeit bemerkt worden ist, während sie in manchen physikalischen Eigenschaften übereinstimmen. So besitzt das Glas, das durch Schmelzung des Bergkrystalls dargestellt worden ist, wie auch mancher in der Natur vorkommende Opal eine ähnliche Härte wie der krystallisirte Bergkrystall.

Der fein pulverisirte Bergkrystall und der Feuerstein sind nicht ganz unauflöslich durchs Kochen in einer verdünnten Lösung von Kalihydrat, aber die Menge des Gelösten ist sehr gering gegen die, welche von derselben Menge von Kalilösung an Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 aufgenommen wird. Während 1 Theil Kieselsäure, aus dem Fluorkieselgase durch Wasser erhalten, sich leicht und vollständig durchs Kochen in einer Kalilösung löste, die 2 Theile festes Kalihydrat enthielt, wird von einer gleichen Lösung aus einem Theile fein pulverisirten Quarz nur 0,009 Theile und aus einem Theile pulverisirten Feuerstein nur 0,038 Theile Kieselsäure durchs Kochen gelöst.

Daher eignet sich nur die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 zur Darstellung eines kieselsauren Alkalis auf nassem Wege, und besonders ist es die Kieselsäure der Infusorienpanzer der Lüneburger Haide, welche man in grofser Menge und in reinem Zustand erhält, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit behandelt, und darauf mit Wasser auswäscht, durch welche man durch Kochen mit Lösungen von Kali- und Natronhydrat mit grofser Leichtigkeit ein kieselsaures Alkali erhält, wie diefs

erst durchs Schmelzen des Quarzes mit festem Alkalihydrat darzustellen ist.

Die Lösungen der feuerbeständigen kohlensauren Alkalien verhalten sich gegen die beiden Modificationen der Kieselsäure auf eine ähnliche Weise. Die feingepulverte krystallisirte Kieselsäure des Quarzes und des Feuersteins ist durchs Kochen nicht ganz unauflöslich darin, aber von einer concentrirten Lösung des kohlensauren Natrons wird von der Kieselsäure aus dem Fluorkiesel 15 mal mehr durchs Kochen aufgelöst als von sehr fein gepulvertem Quarze und Feuerstein, welche beide eine gleich geringe Löslichkeit gegen die Lösung des kohlensauren Alkali zeigen.

Während eine concentrirte rauchende Fluorwasserstoffsäure sich äufserst stark erwärmt und aufbraust, wenn Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 in sie getragen wird, wird die feinpulverisirte Kieselsäure von dem specifischen Gewichte 2,6 langsam und ruhig von derselben aufgelöst. Eine geringe Erwärmung ist mehr zu bemerken, wenn Feuerstein, als wenn Quarz aufgelöst wird. Aber auch der Quarz löst sich, wenn auch nur langsam, vollständig in rauchender Fluorwasserstoffsäure auf.

Die Silicate verhalten sich gegen die Fluorwasserstoffsäure ähnlich wie gegen Chlorwasserstoffsäure; im Allgemeinen indessen zersetzt jene Säure die kieselsauren Verbindungen mit mehr Energie als Chlorwasserstoffsäure. Solche Silicate, welche durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzt werden, und aus welchen die Kieselsäure gallertartig durch sie ausgeschieden wird, werden durch die Fluorwasserstoffsäure mit derselben Heftigkeit zersetzt und aufgelöst, wie die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2. Diejenigen, welche mehr der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, werden schwerer und langsam aber doch vollkommner als durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Bei Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat man den grofsen Vortheil durch die vollständige Lösung des Silicats sich von der vollständigen Zersetzung desselben zu überzeugen. Selbst die feldspathartigen Mineralien lösen sich in rauchender Fluor-

wasserstoffsäure auf, und wenn durch eine schwächere Säure etwas ungelöst bleibt, so besteht diefs aus nicht aufgeschlossenem aber sehr verändertem Mineral. Nur diejenigen Silicate, welche selbst durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oft nicht ganz vollständig zersetzt werden, werden auch nur schwierig und etwas unvollständig durch Fluorwasserstoffsäure zerlegt, wie z. B. der Zirkon.

Die beiden Modificationen der Kieselsäure verhalten sich wie gegen Fluorwasserstoffsäure auch verschieden gegen Fluorammonium [1]). Mengt man die Säure von der Dichtigkeit 2,2 mit der zwei- oder dreifachen Menge des Salzes, und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, so wird dieselbe vollständig ohne Rückstand verflüchtigt. Mengt man hingegen fein gepulverten Quarz mit Fluorammonium, so wird derselbe weit schwieriger verflüchtigt. Man mufs das Mengen mit neuen Quantitäten von Fluorammonium und

1) Dieses Salz, welches bei der Zersetzung der Silicate eine grofse Anwendung finden wird, läfst sich leicht rein aus mancher käuflichen unreinen Fluorwasserstoffsäure darstellen. Dieselbe enthält gewöhnlich viel Fluorkiesel, etwas Eisen, Blei und auch Fluorcalcium. Man übersättigt sie mit Ammoniak, zu welchem man etwas kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium hinzufügt, läfst das Ganze in einem Glasgefäfse sich absetzen und dampft die filtrirte Flüssigkeit in einer Platinschale im Wasserbade bis zur Trocknifs ab. Sie wird bald sauer und man mufs von Zeit zu Zeit etwas festes kohlensaures Ammoniak in die Flüssigkeit bringen. Wenn die Lösung fest zu werden beginnt, mufs man mit einem Platinspatel umrühren, und in der fest gewordenen Masse sorgfältig durch einen Platin- oder Silberspatel oder Löffel alle Klümpchen zerdrücken, worauf man das Salz sorgfältig austrocknet. Es ist immer, wenn man auch viel Ammoniak beim Abdampfen hinzugefügt hat, ein saures Salz, und besteht aus Fluorammonium und Fluorwasserstoff. Man darf es nur in Platin- oder Silbergefäfsen oder in Schachteln von Guttapercha, aber nicht in Schachteln von gewöhnlicher Pappe, in denen es feucht wird, und auch nicht selbst kurze Zeit in Glas- oder Porcellangefäfsen aufbewahren. Mit der erwähnten Vorsicht bereitet zieht es bei gewöhnlicher Temperatur keine Feuchtigkeit aus der Luft an (wie diefs in einigen Lehrbüchern angegeben wird). Enthält es aber Klümpchen, die beim Trocknen nicht zerdrückt worden sind, so wird es an der Luft leicht feucht.

das Erhitzen drei- bis viermal wiederholen, um denselben vollständig zu verflüchtigen [1])

Wenn die Kieselsäure des Bergkrystalls und des Quarzes geschmolzen worden ist, so hat dieselbe, wie diefs schon oben angeführt worden ist, ihre grofse Dichtigkeit verloren, und das spec. Gewicht 2,2 angenommen. Aber zugleich hat sie auch die chemischen Eigenschaften, durch welche sich die Säure von der Dichtigkeit 2,6 auszeichnet, verloren. Ich fand, dafs die geschmolzene Kieselsäure des Bergkrystalls im fein gepulverten Zustande in Lösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Natron durchs Kochen ebenso löslich ist, wie die Kieselsäure aus dem Fluorkiesel, und in concentrirter Fluorwasserstoffsäure löst sie sich wie diese unter starker Erwärmung schnell und vollkommen auf. Die Kieselsäure des Bergkrystalls hat ferner durchs Schmelzen,

1) Durch Fluorammonium lassen sich die Silicate weit vollständiger als durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Selbst solche Silicate, die sich nur schwierig und unvollständig sowohl durch Fluorwasserstoffsäure als auch durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegen lassen, werden durch die Behandlung mit Fluorammonium vollständig zersetzt. Man mengt das feingepulverte Silicat mit der sechsfachen Menge des Salzes in einer Platinschale, setzt etwas Wasser hinzu, um das Ganze zu einem Brei anzurühren, erwärmt das Ganze gelinde, erhöht allmählig die Temperatur bis zum Rothglühen und erhitzt so lange bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Gewöhnlich ist das Silicat bei der ersten Behandlung vollständig zersetzt. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt und die überschüssige Schwefelsäure abgedampft. Lösen sich die schwefelsauren Salze mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig in Wasser auf, und bleibt ein geringer Rückstand, so kann dieser durch eine erneute Behandlung mit Fluorammonium vollständig zersetzt werden. Ist viel Kalkerde im Silicat, so ist die Menge des zur Lösung nothwendigen Wassers bedeutend.

Zur Verflüchtigung des Fluorammoniums und des Fluorkiesels braucht man nur eine schwache Rothglühhitze anzuwenden. Es ist nicht rathsam stärker zu erhitzen, denn wenn im Silicate Thonerde enthalten ist, so bildet sich durch starkes Glühen ein Fluoraluminium, das durch concentrirte Schwefelsäure schwierig zu zersetzen ist.

Hr. Potyka hat zuerst mehrere Silicate durch Fluorammonium in meinem Laboratorium zerlegt und die befriedigendsten Resultate erhalten.

die Eigenschaft das Licht zu polarisiren, vollständig verloren.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 kommt in der Natur als Opal vor. Es findet ein wichtiger Unterschied zwischen der in der Natur vorkommenden Kieselsäure vom amorphen und vom dichten Zustande, in welchem sie beim ersten Anblick auch amorph erscheint, statt, der nicht auf dem Wassergehalte beruht, welcher in der amorphen Modification gewöhnlich angetroffen wird.

Gr. Schaffgotsch hat gefunden, dafs die Opale nach starkem Glühen eine Dichtigkeit zeigen, die sich der von 2,2 nähert. Er hat namentlich den Hyalith von Waltsch in Böhmen untersucht, der von ausgezeichneter Reinheit ist. Er enthält nach ihm 3,0 Proc. Wasser gegen 95,5 Proc. Kieselsäure, 0,8 Proc. Eisenoxyd und 0,2 Proc. Kalkerde. Sein spec. Gewicht fand er 2,16 und 2,15. Diefs ist aber fast dasselbe spec. Gewicht wie das der amorphen Kieselsäure, die bei 150° getrocknet worden ist, und welche, wie oben erwähnt, die Dichtigkeit 2,145 zeigt, und 4,85 Proc. Wasser enthält.

Wird dieser Hyalith der stärksten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so vermehrt er sein Volumen aufserordentlich, und bildet eine poröse schwammige Masse mit glasartigen Stellen. Das Pulver zeigte ein spec. Gewicht von 2,148. Diese Dichtigkeit ist indessen nicht die richtige; sie ist wegen der Porosität des Pulvers zu gering. Wurde dasselbe aufs feinste auf der Agatplatte präparirt und geschlämmt, so hatte das Pulver das spec. Gewicht 2,20.

Der Ursprung der Opale kann ein verschiedener seyn. Viele Opale kommen im Basalt, und in andern vulkanischen Formationen vor, in welchem sie wohl weniger durch Schmelzung als durch Zersetzung desselben entstanden sind. Der Basalt zeigt beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten wie der Opal. Er enthält verschiedene Mengen von Wasser, die durch eine Temperatur von 100° und darüber nicht aus ihm verjagt werden können. Aber dieses Wasser im Basalt gehört gröfstentheils unstreitig den zeolithartigen Ver-

bindungen an, die sich durch den lange dauernden Einflufs des meteorischen Wassers in der Masse des Basaltes gebildet haben, und welche in den Höhlungen der geschmolzenen Basaltmasse zu grofsen Krystallen sich haben ausbilden können.

Die Menge des Wassers, welche in den verschiedenen Opalen enthalten ist, ist sehr verschieden. Jedenfalls ist in ihnen die Kieselsäure mit dem Wasser nicht nach bestimmten einfachen Verhältnissen verbunden; wie wir solche Verbindungen der Kieselsäure mit Wasser auch künstlich nicht mit Sicherheit darzustellen im Stande sind, obgleich diefs oft behauptet worden ist. Die Kieselsäure ist auf nassem Wege vielleicht fast die schwächste aller unorganischen Säuren; sie verbindet sich daher in allen Verhältnissen mit einer so schwachen Base wie das Wasser, das bisweilen als eine fast ebenso starke Säure, wie es die Kieselsäure ist, auftreten kann [1]).

Sehr viele opalartige Massen sind nicht in plutonischen Formationen entstanden und haben einen anderen Ursprung. Man findet den Opal oft als Ausführungsmasse von Versteinerungen wie die dichte Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,6. E. E. Schmied und Schleiden theilen die Beschreibung und die Untersuchung mehrerer Kieselhölzer mit [2]), welche theils in Hornsteinmasse von der Dichtigkeit 2,6 übergegangen sind, theils aus opalartigem Kieselgestein bestehen. Aus der Beschreibung von Schleiden scheint hervorzugehen, dafs letztere mehr in einem zusammenge-

1) Die höchst schwach saure Eigenschaft der Kieselsäure, wenn sie auf nassem Wege wirkt, ist auch die Ursach, dafs sie sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit Basen zu Silicaten verbindet, wenn diese auf nassem Wege erzeugt werden, weshalb es oft mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft ist, eine rationelle Formel für gewisse Silicate aufzustellen, wobei bisweilen nur mit einer gewissen Willkühr verfahren werden mufs. Es ist diefs besonders bei Silicaten der Fall, welche als spätere Zersetzungsproducte durch den Einflufs von Wasser und anderer Agentien aus ursprünglich krystallisirten Silicaten entstanden sind.

2) Ueber die Natur der Kieselhölzer. Jena, 1855.

drückten und gebogenen Zustand sich befinden, was bei ersteren nicht bemerkt wird.

Diese Opale mögen vielleicht aus einer erhärteten Gallerte von Kieselsäure entstanden seyn. Die aufgelöste Kieselsäure hatte sich durch Säuren oder durch andere Einflüsse gallertartig von der Dichtigkeit 2,2 ausgeschieden [1]). Die Kieselsäure hingegen von gröfserer Dichtigkeit, welche den Feuerstein, den Chalcedon und den krystallisirten Quarz bildet, mag aus einer vollständigen Lösung der Kieselsäure entstanden seyn. Wenn dieselbe sich langsam concentrirte, so konnte daraus krystallisirter Quarz entstehen.

Daher kann auch die krystallinische Kieselsäure gemengt mit der amorphen vorkommen. So kommt zu Kofemütz in Gängen von Serpentin neben dem Chrysopras, der aus krystallinischer Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 besteht, auch Opal vor. Kleine Mengen von der opalartigen Kieselsäure scheinen häufig mit der dichten krystallinischen vorzukommen, und mögen zum Theil die Ursache der kleinen Verschiedenheiten seyn, die wir in dem chemischen und physicalischen Verhalten der dichten krystallinischen und der krystallisirten Kieselsäure finden, welcher Ansicht auch schon Fuchs war. In dem Feuerstein hat Ehrenberg Infusorienpanzer gefunden, die wie schon oben angeführt worden, aus einer Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 bestehen.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 nimmt Wasser auf, sowohl wenn sie damit übergossen wird, als auch wenn dasselbe ihr als Feuchtigkeit aus der Luft dargeboten wird. Es ist bekannt, dafs es schwierig ist, bei quantitativen Analysen die Kieselsäure nach schwachem Rothglühen mit grofser Sicherheit zu wägen, weil sie schnell Wasser aus der Luft anzieht. Dieses aufgenommene Wasser wird dann

1) Klaproth giebt bei der Untersuchung des sächsischen Hydrophans von Selitz bei Hubertsburg an (Beiträge Bd. 2, S. 155), dafs derselbe in der Grube noch weich ist, und in diesem Zustand Eindrücke von andern Körpern annimmt. Auch Glocker führt Fälle ähnlicher Art an, (Bischof's Lehrbuch Bd. 2, S. 1229).

zum Theil von der Kieselsäure bei Temperaturen festgehalten, die höher sind als der Kochpunkt des Wassers. Ich habe schon oben bemerkt, dafs die Kieselsäure, wie man sie bei der Zersetzung der Silicate durch Säuren erhält, noch bei 150° an 4,85 Proc. Wasser zurückhalten kann, welche durch ein gelindes Glühen daraus verjagt werden können.

Wurde Kieselsäure, aus dem Apophyllit durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, nach dem schwachen Glühen der Luft ausgesetzt, darauf zwei Tage hintereinander mit Wasser gekocht, dann getrocknet und bis zu 150° C. erhitzt, so hatte sie bei dieser Temperatur noch 1,6 Proc. Wasser zurückgehalten, das sie erst durchs Glühen verlor.

Kieselsäure aus dem Stilbite durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, nach dem Glühen einer feuchten Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur 4 Wochen hindurch ausgesetzt, hatte, ohne mit Wasser übergossen und getrocknet worden zu seyn, nur 1,05 Proc. Wasser, das bei 150° C. festgehalten wurde, aufgenommen.

Geglühte Kieselsäure, (aus dem Apophyllit) einer feuchten Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt, nur kurze Zeit mit Wasser gekocht, und dann unter Wasser gewogen, zeigte das spec. Gew. 2,155, hatte aber nur 0,31 Proc. Wasser bei 150° C. zurückbehalten.

Wir sehen also, dafs die amorphe Kieselsäure nach dem Glühen Wasser aufnehmen, und dasselbe bei ziemlich hoher Temperatur als Hydrat behalten kann [1]). Die Erklärung

1) Wenn man das spec. Gewicht von pulverförmigen Körpern auf die Weise bestimmt, dafs man das Pulver unter Wasser kocht, sodann nach dem Erkalten, unter Wasser wägt, darauf das Wasser abdampft, und das absolute Gewicht des rückständigen Pulvers nach dem Glühen bestimmt, so kann man Fehler begehen, wenn das Pulver durch die Behandlung mit Wasser sich in ein Hydrat verwandelt. Man vergleicht dann das Volum des Hydrats vom Pulver mit dem Volum des verdrängten Wassers, während man das absolute Gewicht nicht des Hydrats, sondern des wasserfreien Pulvers bestimmt hat. Das spec. Gewicht vieler Substanzen wird auf diese Weise oft unrichtig bestimmt; namentlich auch das der amorphen Kieselsäure. Dasselbe fällt um so

der Bildung der Opale, oder der Hydrate der Kieselsäure in der Natur aus der amorphen Kieselsäure bietet daher keine Schwierigkeiten dar.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 nimmt weder im krystallisirten noch im dichten krystallinischen Zustand auf eine ähnliche Weise Wasser an, wie diefs bei Arten der Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,2 der Fall ist.

Die in der Natur sich findende amorphe Kieselsäure polarisirt gewöhnlich das Licht nicht. Mancher Hyalith indessen polarisirt das Licht, was indessen nicht besonders auffallend erscheinen mufs, da auch mehrere Arten eines schnell abgekühlten Glases die Eigenschaft zeigen, das Licht zu polarisiren.

Ich mufs hier noch einer Kieselsäure Erwähnung thun, welche als ein Hüttenproduct sich bisweilen in den Spalten sowohl des Gestells von ausgeblasenen Hohöfen, als auch in denen der Eisensauen sich findet. Schnabel hat eine solche Kieselsäure untersucht [1]) und in ihr aufser Kieselsäure nur 1,24 Proc. Thonerde und 0,46 Proc. Kalkerde mit Spuren von Magnesia und von Eisenoxydul gefunden. Er giebt aber die Dichtigkeit dieser Kieselsäure zu 2,59 an, so dafs man nach dieser Angabe das Hohofenproduct für krystallisirte Kieselsäure halten müfste.

Ich habe Gelegenheit gehabt, nur kleine Mengen dieser Kieselsäure zu untersuchen. Aus allen erhielt ich durchs Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, doch nicht in sehr bedeutender Menge. Dieses Ammoniak war als solches nicht in der Kieselsäure enthalten, oder vielleicht aus der

richtiger aus, je stärker die Kieselsäure vor dem Wägen unter Wasser geglüht worden ist, denn dann wird sie um so weniger schnell Wasser anziehen. — Die abweichenden Bestimmungen des specifischen Gewichts mancher Substanzen, wenn dasselbe auch mit Sorgfalt bestimmt worden ist, haben wohl in diesem Umstande ihren Grund. Diese Abweichungen sind in vielen Fällen wohl unbedeutend, da von geglühten Pulvern das Wasser nur höchst langsam aufgenommen wird. Ein Abwägen des Pulvers unter Alkohol oder besser unter Steinöl mufs in den Fällen, wo sich Hydrate bilden können, richtigere Resultate geben.

1) Pogg. Ann. Bd. 85, S. 462.

Luft absorbirt worden, wie bekanntlich der Eisenrost an der Luft ammoniakhaltig wird. Denn durch bloſses Glühen konnte aus der Kieselsäure kein Ammoniak entwickelt werden. Diese Kieselsäure enthält daher eine geringe Menge von Stickstoffsilicium, und ist auch wohl durch Verbrennung von Kiesel entstanden, der etwas Stickstoffkiesel enthielt. Daſs die haarförmige Kieselsäure durch Verbrennung von Kiesel entstehen kann, ist namentlich von Schafhäutl beobachtet worden [1]).

Wenn aber die Kieselsäure der Hohöfen durch Verbrennung von Kiesel entstanden ist, so ist es nach den bisherigen Erfahrungen nicht wahrscheinlich, daſs sie krystallinische Kieselsäure sey. Sie polarisirt auch nicht das Licht, und ihr spec. Gewicht wurde 1,842 gefunden. Es diente zu dem Versuche freilich nur eine höchst geringe Menge von 0,35 Grm., so daſs die Bestimmung der Dichtigkeit nicht auf Genauigkeit Anspruch machen kann. Es geht aber daraus hervor, daſs diese Kieselsäure der amorphen und nicht der krystallinischen Modification angehört.

Die kleine Menge der Kieselsäure mit Natronkalk geglüht, gab nur eine sehr geringe Menge von Ammoniak. Sie entsprach nur 0,28 Proc. der angewandten Kieselsäure.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, daſs wir bei der Kieselsäure zwei Zustände annehmen müssen, nämlich 1) den *amorphen* von der Dichtigkeit 2,2 bis 2,3 und 2) den *krystallisirten* von der Dichtigkeit 2,6. Letzterer entsteht, wie oben angeführt worden ist, nur auf nassem Wege oder wenigstens mit Hülfe von Wasser; die amorphe Kieselsäure entsteht theils ebenfalls auf nassem Wege, theils aber auch durch Schmelzung. Nur die krystallisirte Kieselsäure kommt im Granite vor.

Diese Thatsachen führen uns unwillkührlich auf die Hypothesen über die Entstehung des Granits, dieser so merkwürdigen Gebirgsart, die bei der Bildung des Erdkörpers

1) Journ. für prakt. Chemie Bd. 76, S. 266.

eine der wichtigsten Rollen gespielt hat, und in welcher die krystallisirte Kieselsäure als Quarz einen bedeutenden Gemengtheil ausmacht.

Nach Werner ist bekanntlich der Granit neptunischen Ursprungs. Er hat sich nie deutlich darüber ausgesprochen, ob die Bestandtheile desselben vollständig in Wasser aufgelöst gewesen, und durch ein allmähliges Krystallisiren aus der wässerigen Lösung sich ausgeschieden haben.

Nach Werner's Tode indessen haben die Geologen seine Theorie über die Bildung des Granits verlassen und demselben einen plutonischen Ursprung zugeschrieben. Diese Ansicht wurde bald eine allgemeine, und erfuhr lange Zeit hindurch fast keinen Widerspruch, was um so auffallender erscheinen mufs, da sie in vieler Hinsicht von chemischer Seite nicht gut gerechtfertigt werden kann. Es waren daher auch, während die meisten Geologen der plutonischen Bildung des Granits noch unbedingt huldigen, Chemiker, welche zuerst dagegen auftraten. Die wichtigsten Widersprüche erfuhr diese Ansicht von Fuchs [1]), besonders aber von G. Bischoff [2]). In neuester Zeit haben auch Delesse und andere sich für die Bildung des Granits auf nassem Wege erklärt [3]).

Fuchs stützt seine Einwendungen besonders auf das gemeinschaftliche Vorkommen von leicht- und schwer-flüssigen Mineralien im Granit, welche häufig in- und durcheinander gewachsen sind, so dafs ihre gleichzeitige Entstehung nicht zu verkennen ist. Es sind ferner im Granit, und in den ihm ähnlichen Gebirgsarten nie glasartige Massen gefunden werden, die man als ein Product des Feuers ansehen könnte.

Bischoff erörtert sehr ausführlich im zweiten Bande seines Lehrbuchs die Gründe, durch welche er sich bewogen

1) Ueber die Theorie der Erde (1838); in den gesammten Schriften S. 199.

2) Dessen Lehrbuch der chemischen und physicalischen Geologie.

3) *Bulletin de la societé géologique de France.* 2. Reihe, Bd. 15, S. 768.

findet, dem Granite einen neptunischen Ursprung zuzuschreiben. Er gesteht, dafs besonders die Thatsache, dafs der leichter schmelzbare Feldspath in dem weit schwerer schmelzbaren Quarze sich oft abgeformt findet, es gewesen sey, die ihn zuerst von der plutonischen Entstehung des Granits zurückgebracht habe. Bischoff zeigt besonders bei den einzelnen Gemengtheilen im Granit, wie dieselben sich fast nur auf nassem Wege haben bilden können. Seine Gründe sind im Allgemeinen so überzeugend, dafs man, vom chemischen Standpunkte aus, die meisten derselben vollkommen anerkennen mufs.

Die krystallisirten Silicate, wie sie der Granit enthält, können sowohl auf feurigem, als auch auf nassem Wege hervorgebracht werden.

Man hatte lange vergeblich versucht, den Feldspath sowohl auf nassem Wege, als auch durch Schmelzen des reinen Feldspathes oder durchs Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile krystallinisch darzustellen. Es ist indessen in neuerer Zeit Daubrée geglückt, durch Einwirkung von Wasser sowohl auf Obsidian, als auch auf Thon, wenn in diesem Falle noch Alkali hinzutreten kann, bei Druck und hoher Temperatur krystallisirten Feldspath zu erzeugen, welcher dem fein körnigen Trachyt ähnelt [1]).

Was aber in kürzerer Zeit künstlich bewirkt wird, geschieht in der Natur durch die Länge der Zeit. Die Pseudomorphosen von Feldspath nach Leucit und Laumonit, welche von Sacchi, Haidinger, Bischoff und Rammelsberg beobachtet und untersucht worden, und die ohne Zweifel durch die Einwirkung des Wassers und anderer Einflüsse entstanden sind, liefern von einer andern Seite Beweise für die Erzeugung des Feldspaths auf nassem Wege [2]).

Indessen auch auf feurigem Wege hat man den Feldspath, und zwar in deutlichen ausgebildeten Krystallen er-

1) *Comptes rendus* 2. Semester Bd. 57, S. 792.

2) Bischoff's Lehrbuch Bd. 2, S. 2293 und 2170, und Pogg. Ann. Bd. 98, S. 142.

halten, aber nur zufällig. Bei dem Ausblasen eines Kupferrohofens zu Sangershausen erhielt man Krystalle, die in der Form mit denen des Feldspathes übereinstimmten, und sich nach den Analysen von Heyne in der Zusammensetzung nur durch einen etwas gröfseren Kalkgehalt, und einen etwas geringeren Alkaligehalt von dem im Granite vorkommenden Feldspath unterschieden [1]). Durchs Schmelzen von reinem Feldspath oder durchs Zusammenschmelzen der Bestandtheile desselben kann man den Feldspath nicht in Krystallen erhalten. Man erhält auch bei sehr langsamer Erkältung stets glasige Massen ohne irgend eine Spur von krystallinischer Structur. Gewifs nur durch eine Vereinigung seltener Umstände ist der Feldspath durch Schmelzen im krystallisirten Zustand erhalten worden.

Was den Glimmer betrifft, so hat derselbe bekanntlich eine mannichfaltige Zusammensetzung. Von den meisten Glimmerarten, namentlich von solchen, welche im Granit vorkommen, hat Bischoff nachgewiesen, dafs sie auf nassem Wege entstanden seyn müssen [2]). Mehrere Mineralogen haben unzweideutige Bestätigung dieser Ansicht geliefert. Es sprechen besonders die Pseudomorphosen des Glimmers nach Skapolith, Feldspath und Andalusit dafür, auf welche Bischoff, mein Bruder und andere aufmerksam gemacht haben [3]). Dafs aber Glimmer auch auf feurigem Wege entstehen kann, beweist das Vorkommen des Glimmers in den Laven des Vesuvs. Es findet indessen ein, wie es mir scheint, wesentlicher Unterschied zwischen den Glimmerarten statt, die wahrscheinlich auf nassem Wege entstanden sind, und denen, die als Producte der Schmelzung angesehen werden können.

In den meisten Glimmerarten, besonders aber in denen des Granits, ist etwas Wasser und Fluor enthalten. Diefs ist sowohl der Fall bei den Glimmerarten, welche nur aus Kalisilicat verbunden mit einem Silicate von Thonerde oder

1) Pogg. Ann. Bd. 33, S. 336.
2) Dessen Lehrbuch Bd. 2, S. 1378 und folg.
3) Bischoff's Lehrbuch Bd. 2, S. 1400

von Eisenoxyd bestehen, als auch bei denen, welche aufserdem noch Magnesia-Silicat enthalten. Gewöhnlich ist aber der Gehalt von Wasser und von Fluor unbedeutend und nicht wesentlich, und nur einige Glimmerarten, namentlich die sogenannten Lepidolithe enthalten wesentlich Fluor, aber ohne Wasser.

Die Glimmerarten mit unbedeutenden Mengen von Fluor und Wasser, mit deren Untersuchung ich mich längere Zeit beschäftigt habe, haben diese unwesentlichen Bestandtheile offenbar aus den wässerigen Flüssigkeiten aufgenommen, in denen sie sich gebildet haben. Diese enthielten Kieselfluormetalle, und als solche ist das Fluor auch meistentheils in den Glimmerarten. Enthalten sie zugleich geringe Mengen von Wasser, so entweicht bei der Destillation aus ihnen dasselbe gemeinschaftlich mit Fluorkieselgas und in der Vorlage bildet sich etwas Kieselfluorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kieselsäure. Bisweilen aber ist das Fluor als Fluormetall in ihnen, und enthalten sie zugleich etwas Wasser, so entweicht diefs bei der Destillation allein, und der Fluorgehalt kann dann erst bei der Zerlegung des Minerals gefunden werden. Von dieser Beschaffenheit ist z. B. der weifse Glimmer von Ochotzk in Sibirien [1]). Enthalten aber die Glimmerarten nur etwas Fluormetall und kein Wasser, so verändern sie sich bei erhöhter Temperatur nicht, und behalten ihren metallischen Glanz, während die etwas Wasser enthaltenden Glimmerarten, wenn aus ihnen zugleich Kieselfluorgas bei erhöhter Temperatur entweicht, den Glanz verlieren und matt werden. Je mehr sie blofs Wasser und je weniger Fluorkiesel sie durchs Glühen verlieren, desto weniger werden sie matt [2]).

Die Gegenwart dieser für die Zusammensetzung der Glimmerarten ganz unwesentlichen Bestandtheile, wird wichtig, weil sie uns Beweise für die Entstehung des Glimmers auf nassem Wege liefert.

Der Glimmer, der auf vulkanischem Wege entstanden

1) Pogg. Ann. Bd. 1, S. 77.
2) Schweigger's Journ. Bd. 29, S. 290.

ist, unterscheidet sich wesentlich von dem, welcher im Granite vorkommt. Er enthält weder Wasser noch Fluor und verliert daher beim Glühen weder seinen Glanz, noch wird er matt. Ich habe zwei Glimmerarten, einen gelblichgrünen und einen schwärzlichgrünen, aus den Auswürflingen des Vesuvs durch die Hrn. Bromeis und Chodnew untersuchen lassen [1]); allein obgleich nach der Gegenwart des Fluors mit Achtsamkeit geforscht wurde, konnte keine Spur davon aufgefunden werden. Diese Glimmerarten gehörten zur Gruppe der sogenannten Magnesiaglimmer.

Es ist ferner ein Glimmer von Mitscherlich untersucht worden, der sich in den Hüttenschlacken des Kupferwerks Garpenberg in Schweden gebildet hatte. Auch in diesem hat die Analyse kein Fluor und kein Wasser ergeben [2]).

So sehr diese Betrachtungen für eine Bildung des Granits auf nassem Wege sprechen, so ist es doch vorzüglich das Vorkommen des Quarzes in dieser Gebirgsart, welches für die Entstehung desselben am wichtigsten zu seyn scheint.

Es ist im Vorhergehenden gezeigt worden, dafs die krystallisirte Kieselsäure, wie sie im Quarze enthalten ist, nur mit Hülfe des Wassers dargestellt werden kann, und dafs die geschmolzene Kieselerde amorph ist, und nicht im Granite vorkommt.

Der Quarz im Granite scheint nach allen Wahrnehmungen meistentheils später als der Feldspath krystallisirt zu seyn, und gleichsam nur die Räume ausgefüllt zu haben, welche die anderen Gemengtheile des Granits übrig gelassen. Man hat diefs schon oft bemerkt, und schon mehrmals darauf hingewiesen, dafs diese Thatsache nicht für die plutonische Bildung des Granits spricht, da von allen Gemengtheilen desselben der Quarz der am schwer-schmelzbarste ist, und sich daher aus der geschmolzenen Masse zuerst durch Krystallisation ausgeschieden haben müsse, was

1) Pogg. Ann. B. 55, S. 112 und Bd. 61, S. 381.

2) Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1822 und 1823 S. 36.

aber offenbar meistentheils mit dem Feldspath und nicht mit dem Quarze der Fall gewesen ist. Nur bisweilen findet sich krystallisirter Quarz im Feldspath eingewachsen, wie z. B. im Granite des Prudelberges bei Warmbrunn in Schlesien, so wie im Granite des Brockens, wo diefs mein Bruder beobachtet hat [1]).

Um die plutonische Bildung des Granits gegen die Einwendungen, die man aus dem Vorkommen des Quarzes im Granite hergeleitet hatte, zu vertheidigen, nahm man deshalb an, dafs nach dem Schmelzen der Quarz weit unter seinem gewöhnlichen Erstarrungspunkte unter Umständen flüssig bleiben oder einen gewissen Grad der Weichheit und Biegsamkeit behalten könne und Fournet gründete darauf seine Theorie der Ueberschmelzung (*surfusion*).

Von dieser hat indessen schon Durocher bemerkt, dafs durch sie die Thatsachen nicht gut erklärt werden können, indem der Unterschied in der Schmelzbarkeit zwischen Feldspath und Quarz wohl 1000° beträgt, und ein solcher Unterschied im Schmelzpunkt und Erstarrungspunkte nicht füglich stattfinden kann [2]).

Durch die Annahme einer Bildung des Quarzes auf nassem Wege fallen alle Widersprüche fort, welche bei der Ansicht von der plutonischen Entstehung des Granits schwer und nur gezwungen zu heben sind. Die Bergkrystalle schliefsen bisweilen aufser Wasser oder anderen flüchtigen Flüssigkeiten Eisenoxydhydrat, kohlensaures Eisenoxydul und mehrere Substanzen ein, welche, wie schon Sénarmont richtig bemerkt, gleichsam als Zeugen seines Ursprungs auf nassem Wege gelten können. Wenn diese Bergkrystalle auf Gängen vorkommen und nicht im Granite selbst, so ist dagegen in diesem der Quarz als sogenannter Rauchtopas enthalten, der seine dunkle Farbe kleinen Mengen flüchtiger, oder leicht oxydirbarer, wahrscheinlich kohlenhaltiger Substanzen verdankt, und sie beim Glühen verliert.

1) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft Bd. 1, S. 359.
2) *Comptes rendus Bd. XX, S.* 1275.

Sollte der Granit im geschmolzenen Zustand gewesen seyn, so ist es schwer zu erklären, wie neben einem sehr basischen Silicate, dem Glimmer, sich habe reine Kieselsäure als Quarz ausscheiden können. Auf nassem Wege indessen können beide sehr gut neben und nacheinander entstanden seyn, da auf nassem Wege die Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht als Säure wirkt, und den schwächsten Säuren, namentlich der Kohlensäure und dem Wasser an Stärke der Verwandtschaft nachsteht.

Man hat in solchen Fällen durch eine äufserst langsame Erkaltung die Ausscheidung der verschiedenen Gemengtheile des Granits erklärt. Dann wäre aus Gründen, die früher angeführt worden, der Quarz, ungeachtet er von den Gemengtheilen am schwersten schmelzbar ist, am längsten flüssig geblieben, hätte also zuletzt gleichsam die Mutterlauge gebildet, welche gewöhnlich gröfsere oder geringere Theile der Bestandtheile zurückbehält, welche früher durch Krystallisation sich ausgeschieden haben. Der Quarz im Granite aber ist von einer merkwürdigen Reinheit, und enthält keine der geringen Beimengungen, welche gewöhnlich in der dichten krystallinischen Kieselsäure enthalten sind.

Ich brauche wohl endlich kaum noch darauf aufmerksam zu machen, dafs das Aeufsere des Granits wenig Aehnlichkeit mit dem einer geschmolzenen Masse hat, welche durch sehr langsame Abkühlung krystallinisch geworden ist, wie z. B. mit dem sogenannten entglasten Glase, obgleich andrerseits ihm eine Aehnlichkeit mit manchen krystallinischen Laven nicht abzusprechen ist. Es ist bisher nicht geglückt, durchs Schmelzen selbst gröfserer Mengen von Granit eine geschmolzene Masse hervorzubringen, in welcher durch langsames Erkalten krystallinische Substanzen sich ausgeschieden hätten. Man hat immer obsidianartige Massen erhalten, und unstreitig mag der in der Natur vorkommende Obsidian durchs Schmelzen vom Granit (oder vielmehr von Trachyt) entstanden seyn.

Wird ein sehr quarzreicher Granit der Schmelzung unterworfen, so bleibt ein Theil des Quarzes unangegriffen

und ist mit dem grünlich schwarzen, obsidianähnlichen Glase gemengt, in welche sich Feldspath und Glimmer durch Schmelzen verwandelt haben, nachdem sie einen Theil des Quarzes aufgenommen. Je länger eine solche Schmelzung dauert, desto mehr wird wohl vom Quarz gelöst, und desto reicher an Kieselsäure wird das schwarze Glas, bis es zuletzt ganz in Obsidian sich verwandelt.

Für die Entstehung des Granits ist es interessant, die Kieselsäure zu untersuchen, welche beim Schmelzen des Granits von dem entstandenen obsidianartigen Glase nicht aufgelöst worden, nachdem die geschmolzene Masse einer langsamen Abkühlung ausgesetzt worden war.

Mein Bruder hatte Granit von Warmbrunn in Schlesien, der sehr reich an Quarz ist, im Platintiegel der Einwirkung der Temperatur des Gutofens der königlichen Porcellanfabrik ausgesetzt. Die geschmolzene Masse bestand aus dem schwarzen Glase, in welchem weifse Stückchen von Kieselsäure eingemengt waren. Nur auf der Oberfläche war die schwarze oder grünlichschwarze Masse des Glases mit einer äufserst dünnen leberbraunen Schicht überzogen, die durch Oxydation während des sehr allmählichen Erkaltens entstanden war.

Die kleinen Stückchen der Kieselsäure wurden mit grofser Sorgfalt von der obsidianartigen Masse getrennt. Sie waren sehr porös, und liefsen sich mit der gröfsten Leichtigkeit zu Pulver zerreiben. Sie hatten das spec. Gewicht 2,337 in Stückchen und 2,352 als feines Pulver, also dieselbe Dichtigkeit, wie sie, wie wir oben gesehen haben, der Bergkrystall annimmt, wenn er im sehr fein gepulverten Zustand derselben Hitze ausgesetzt wird, wie dieser Granit.

Das feine Pulver der Kieselsäure aus dem geschmolzenen Granit löste sich in Fluorwasserstoffsäure mit grofser Leichtigkeit und so starker Erwärmung auf, wie sie nur durch amorphe Kieselsäure bei ihrer Lösung in Fluorwasserstoffsäure hervorgebracht wird. Beim Abdampfen der Lösung blieb ein Rückstand von nur 1,11 Proc., der von dem

obsidianartigen Glase herrührte, welches von manchen farblosen Stückchen der Kieselsäure nicht getrennt werden konnte, und in denselben als äufserst kleine schwarze Pünktchen durch die Lupe deutlich wahrzunehmen war.

Es sey mir erlaubt zu diesen Betrachtungen noch einige Thatsachen hinzuzufügen, welche mit der Erzeugung des Granits durch feurige Schmelzung in keiner Weise in Uebereinstimmung gebracht werden können.

Vor einiger Zeit habe ich mich mit den Ursachen der Lichterscheinungen beschäftigt, welche einige Oxyde und Mineralien beim Glühen zeigen [1]). Die Mineralien, bei welchen man diese Lichterscheinung wahrnimmt, kommen alle ohne Ausnahme in einem ausgezeichneten Granite vor. Da sie schon oft bei nicht starkem Rothglühen die Lichterscheinung zeigen, und dabei in einen isomeren mehr indifferenten Zustand übergehen, so können sie nicht füglich anders als bei niedriger Temperatur auf nassem Wege erzeugt worden seyn; auch decrepitiren sie häufig aufserordentlich stark, wie wasserfreie Verbindungen, die sich aus wäfsrigen Flüssigkeiten ausgeschieden haben.

Scheerer, der besonders die Aufmerksamkeit auf die Mineralien lenkte, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, und der dieselben pyrognomische Körper nennt, hat schon die Frage aufgeworfen, wie es möglich sey, dafs solche Mineralien in einem Urgebirge vorkommen können, das nach seiner Ansicht einst unter hohem Druck geschmolzen gewesen sey [2]). Da er gefunden hatte, dafs nach der Lichterscheinung jene Mineralien eine höhere Dichtigkeit erhalten, so nahm er an, dafs die Erkaltung der Gebirgsmasse eine sehr langsame gewesen sey, durch welche die Atome der erwähnten Mineralien bewogen wurden, eine losere Anordnung zu wählen. Er wurde in dieser Ansicht durch das Verhalten einiger Alanite bestärkt, von welchen der von Jotan Fjeld durchs Glühen die Lichterscheinung zeigt und dadurch an Dichtigkeit zunimmt, hingegen der

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 311.
2) Pogg. Ann. Bd. 51, S. 493.

Alanit von Snarum sie beim Glühen nicht zeigt, und sich dadurch nicht hinsichtlich des specifischen Gewichts verändert. Ersterer ist vor dem Glühen durch Säuren leicht, nach dem Glühen schwer oder nicht zersetzbar; letzterer ist vor und nach dem Glühen gleich schwer- oder unzersetzbar durch Säuren. — Ich habe indessen gezeigt, dafs nicht alle Mineralien, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, nach derselben eine gröfsere Dichtigkeit annehmen, dafs sogar einige wie der Samarskit nach der Lichterscheinung ein geringeres specifisches Gewicht erhalten.

Da die Geologen, wenn sie Hypothesen aufstellen, die mit den Gesetzen der Chemie im Widerspruch stehen, oft einen Druck annehmen, um die Schwierigkeiten bei der Erklärung wegzuräumen, so stellte ich einige Versuche an, um zu sehen, ob bei einem gewissen Drucke der Gadolinit und der Samarskit, mit welchen beiden ich vorzüglich Untersuchungen angestellt hatte, die Lichterscheinung ebenso zu geben im Stande wären, wie bei gewöhnlichem Barometerstande.

Zu dem Ende schlofs ich Stücke von Gadolinit von Ytterby in Glasröhren von schwer schmelzbarem Glase ein und erhitzte das Ganze bis zum Glühen. Bei den meisten Versuchen wurde durch die Hitze das Glas an einer Stelle früher ausgeblasen als die Lichterscheinung entstand; aber bei einigen Versuchen glückte es mir vollkommen, das Lichtphänomen in der rothglühenden zugeschmolzenen Glasröhre wahrzunehmen, ohne dafs dieselbe an einer Stelle sich öffnete. Die Temperatur, bei welcher der Gadolinit von Ytterby die Lichterscheinung zeigt, liegt zwischen dem Schmelzpunkt des Zinks und des Silbers. Nimmt man also an, dafs dieselbe zwischen 400° und 500° C. erfolgt, und dafs die Luft für jede 100° sich ungefähr um ein Drittel ihres Volums ausdehnt, so ist die Lichterscheinung des Gadolinits bei einem Drucke von zwei bis drei Atmosphären erfolgt.

Da der Samarskit das Lichtphänomen bei einer niedri-

geren Temperatur als der Gadolinit zeigt, so glückte es immer dieselbe in zugeschmolzenen Glasröhren beobachten zu können. Da nun der Samarskit sehr leicht, schon durch wiederholte Behandlung mit heifsem Wasser, das Vermögen verliert, beim Glühen die Lichterscheinung zu zeigen, so ist es also grade nicht Druck, durch welche dieselbe verhindert werden kann. Es schien mir sogar, dafs das Phänomen sicherer und deutlicher bei einem gewissen Druck stattfindet.

Man kann freilich annehmen, jene Mineralien, namentlich der Gadolinit, seyen gemeinschaftlich mit dem Granit durch Schmelzung entstanden, wären aber durch eine lange Einwirkung der Atmosphäre, des Wassers, einer erhöhten Temperatur und anderer Einflüsse in einen andern Zustand versetzt worden, hätten dadurch gleichsam Wärme gebunden, und wären in einen isomerischen Zustand versetzt worden, in welchem durch Glühen latente Wärme in ihnen frei wird, und eine Feuererscheinung zeigen könnte.

Eine solche Annahme würde nicht gegen die Ansichten streiten, welche ich mich in dieser Abhandlung zu vertreten bemühe. Denn gewifs kann wohl Niemand der Meinung seyn, dafs die Bestandtheile des Granits vollständig im Wasser aufgelöst gewesen seyn, und durch allmähliche Krystallisation aus der wäfsrigen Lösung sich abgeschieden haben. Es ist möglich, dafs die Bestandtheile des Granits sich aus einer ursprünglich vorhandenen vielleicht geschmolzenen Masse durch die Einwirkung des Wassers und anderer Agentien auf eine ähnliche Weise mit Hülfe von Wärme, auch von Druck gebildet haben, wie einige derselben Daubrée in der That dargestellt hat. Es sind diefs Ansichten, wie sie bisweilen, namentlich von Hunt [1]), geäufsert worden sind. So können neben den gewöhnlichen krystallisirten Gemengtheilen des Granits durch den Einflufs des Wassers und der erhöhten Temperatur sich auch amorphe Verbindungen, wie Gadolinit, erzeugt haben, welche die ihnen zugeführte Wärme noch zurückbehalten

1) *The american Journal* 2. *Reihe Vol.* 25, *p.* 435.

haben, dieselben aber beim Erhitzen verlieren und das Glühphänomen zeigen. Die krystallisirten Gemengtheile des Granits haben diese ihnen zugeführte Wärme unstreitig schon bei der Bildung ihrer Krystalle verloren, denn grade bei der Krystallisation wird Wärme frei.

Durch eine solche oder eine ähnliche Entstehung des Granits aus einer ursprünglich vielleicht geschmolzenen Masse, durch Einwirkung des Wassers, bei welcher unstreitig eine höhere Temperatur mitgewirkt haben kann, erklärt sich auch die Thatsache, dafs er keine Versteinerungen enthält, wenn gleich er zum Theil sich erst gebildet haben mag, als schon organische Wesen existirten.

Bei den Zersetzungen der Gesteine, namentlich der Silicate durch das Wasser, wie sie gegenwärtig auf der Erdoberfläche langsam bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, spielt die Kohlensäure in Verbindung mit Wasser eine Hauptrolle, und in den Zersetzungsproducten findet man vorzüglich kohlensaure Verbindungen. Man kann die Frage aufwerfen, warum bei der Entstehung des Granits auf nassem Wege, die Alkalien sich nicht mit Kohlensäure verbunden haben, und als kohlensaure Verbindungen durch das Wasser weggeführt worden sind. Denn auf nassem Wege und bei gewöhnlicher Temperatur ist die Kohlensäure eine stärkere Säure als die Kieselsäure, und aus einer Lösung des kieselsauren Alkalis kann die Kieselsäure durch Kohlensäure abgeschieden werden. Aber auch auf nassem Wege ist bei verschiedenen Temperaturen die chemische Verwandtschaft eine andere, und bei höherer Temperatur kann die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit den stärksten Basen nicht nur durch Kieselsäure, sondern selbst durch Wasser, welches unstreitig bei gewöhnlicher Temperatur die schwächste Säure, und schwächer als Kieselsäure ist, wenn es überhaupt als Säure auftritt, ausgetrieben werden, besonders wenn es in gröfseren Massen wirken kann. So treibt das Wasser die Kohlensäure aus unlöslichen kohlensauren Verbindungen schon bei der Kochhitze des Wassers aus, und selbst aus den kohlensauren

Alkalien und aus der kohlensauren Baryterde kann die Kohlensäure durch Wasser ausgetrieben werden, wenn jene bis zum schwachen Rothglühen erhitzt werden, während Wasserdampf über sie geleitet wird [1]).

Es kann aber meine Absicht nicht seyn, eine Hypothese über die Bildung des Granits aufzustellen. Mein Hauptzweck war nur der, vom chemischen Standpunkte aus, auf die Schwierigkeiten aufmerksam zu machen, die einer Entstehung des Granits durch Schmelzung, wie sie jetzt von den meisten Geologen angenommen wird, entgegen stehen. Es ist möglich, dafs diese Schwierigkeiten gehoben werden können, und dafs vielleicht nach späteren Erfahrungen der Ansicht von der plutonischen Entstehung des Granits auch von chemischer Seite nichts entgegensteht. Wenn es z. B. gelingen sollte, durch Schmelzen eine krystallisirte Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 hervorzubringen, so wäre der Hauptgrund gegen die plutonische Bildung des Granits widerlegt. Bei dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft aber kann der Chemiker eine plutonische Entstehung des Granits nicht für wahrscheinlich halten.

Es folgt indessen aus diesen Bemerkungen, dafs andere Gebirgsarten, welche Quarz enthalten, denen oft noch allgemeiner als dem Granit ein plutonischer Ursprung zugeschrieben wird, wie z. B. den Quarz führenden Porphyren und Trachyten, ebenfalls nicht durch Schmelzung entstanden seyn können. Einer der ausgezeichnetsten Porphyre dieser Art ist der Porphyr vom Auerberge bei Stollberg im Harze. In ihm läfst sich der Quarz, der darin meistentheils vollständig krystallisirt enthalten ist, doppelt sechsseitige Pyramiden bildend, leicht von der Masse des zersetzten Feldspaths trennen. Dieser Quarz zeigte das specifische Gewicht 2,655.

Man kann mir bei den erörterten Betrachtungen den Vorwurf machen, von einem einseitigen Standpunkte ausgegangen zu seyn, ein Vorwurf, den ich verdiene. Aber ich kann die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs die Geo-

1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 423 und Bd. 86, S. 105.

logen bei der Aufstellung einer plutonischen Bildung des Granits fast nur durch Betrachtung und Beobachtung der Lagerungsverhältnisse, also nur durch Anschauung geleitet wurden, und daher auch einseitig verfahren sind. Nur durch eine lange und umsichtige Kritik können nach langem Forschen Fragen solcher Art beantwortet werden, Fragen, die man für unfruchtbare halten kann, deren Beantwortung oder Besprechung aber dem menschlichen Geiste ein Bedürfnifs zu seyn scheint.

II. *Ueber die Oxyde des Cers und die Sulfate des Ceroxydoxyduls; von C. Rammelsberg.*

Berzelius und Hisinger entdeckten die gelben oder rothen Ceroxydsalze, von denen sie insbesondere das schwefelsaure und kohlensaure, so wie das schwefelsaure Ceroxyd-Kali beschrieben. Schwefelsaures Ceroxyd nannten sie nämlich das Salz, welches beim Auflösen des zimmtbraunen sogenannten Ceroxyds in Schwefelsäure entsteht.

Als Mosander vor zwanzig Jahren in diesem braunen Oxyde die Gegenwart des Lanthan- und Didymoxyds nachgewiesen hatte [1]), überzeugte er sich, dafs das sogenannte Ceroxyd in der That *Ceroxydoxydul* sey, dafs ein solches auch beim Glühen von salpetersaurem Ceroxydul zurückbleibt, so wie, dafs das Ceroxydulhydrat, welches an der Luft sich gelb gefärbt hat, gleichfalls beim Glühen ein schwach *röthlichweifses* Oxydoxydul hinterläfst. Beringer, welcher im Jahre 1842 auf Wöhler's Veranlassung eine Arbeit über die lanthanfreien Cerverbindungen publicirte [2]), beging nichtsdestoweniger den grofsen Irrthum, das aus schwefel-

1) Diese Ann. Bd. 60, S. 297.
2) Ann. der Pharm. Bd. 42, S. 134.

saurem Ceroxydul durch Ammoniak gefällte und dann geglühte, so wie das durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul erhaltene, nach Mosander's Vorschrift durch verdünnte Salpetersäure gereinigte Oxyd für *Ceroxyd* zu erklären, wiewohl Mosander selbst angiebt, dafs ihm die Darstellung des Ceroxyds nicht geglückt sey.

Mosander hatte zugleich aus der gelbrothen Auflösung des Ceroxydoxyduls in mäfsig verdünnter Schwefelsäure durch Verdünnen mit Wasser ein schwefelgelbes *basisches* Salz erhalten. Hermann [1]) wandte im Jahre 1843 dieses basische Salz, dessen Darstellung er ausführlich beschrieb, zuerst zur Gewinnung reiner Cersalze an, unstreitig die beste und sicherste Methode; er wies ferner nach, dafs Ceroxydulhydrat, indem es sich an der Luft gelb färbt, nicht blofs sich höher oxydirt, sondern zugleich Kohlensäure anzieht. Allein alles, was Hermann über die Zusammensetzung der Ceroxyde und ihrer gefärbten Salze mittheilt, die er zuerst der Analyse unterwarf, ist unrichtig, weil er, gleich Beringer, etwas für Ceroxyd hielt, was Oxydoxydul war. So vor allem das schwach isabellfarbige reine Oxydoxydul, welches er durch Schmelzen des gelben basischen Salzes mit kohlensaurem Natron und Ausziehen mit Wasser darstellte. Während er das Verhalten dieses Körpers zu Säuren ganz richtig beschreibt, legt er ihm in Folge einer Analyse die Formel Ce^2O^3 bei, weil er das basische Salz gleichwie das aus der Auflösung desselben in Schwefelsäure krystallisirende schöne orangerothe Salz für reine Ceroxydsalze hielt, und jenes als $\dddot{Ce}^3\dddot{S}^4 + 9aq$, dieses als $\dddot{Ce}\dddot{S}^3 + 9aq$ bestimmte. Es ist sehr zu beklagen, dafs Hermann niemals versucht hat, die Basis dieser Salze genauer zu bestimmen, was auch von dem schwefelsauren Kali-Doppelsalze gilt, welches er für $2\dot{K}\dddot{S} + \dddot{Ce}\dddot{S}^3$ hielt. Nicht weniger unwahrscheinlich sind seine Angaben über noch höhere Oxydationsstufen des Cers, über ein Superoxydul $= Ce^3O^5 = \dddot{Ce}\dot{Ce}$, welches durch Glühen von salpeter-

1) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 30, S. 184.

saurem Ceroxydul entstehen soll, sich in Schwefelsäure auflöst, und nach Abscheidung des basischen Salzes durch Erhitzen der verdünnten Auflösung eine Auflösung des Superoxyds CeO^2 geben soll, welche durch Alkalien braun gefällt wird. Hermann betrachtete den Niederschlag, der an der Luft Kohlensäure anzieht, als Superoxydhydrat, und glaubte, dafs er sich durch Glühen wieder in $\dddot{\text{Ꞓe}}\,\ddot{\text{Ce}}$ verwandle.

Ein Theil dieser Irrthümer wurde sechs Jahre später von Marignac aufgedeckt, als Derselbe versuchte, das Atomgewicht des Cers zu bestimmen [1]). Er erkannte das krystallisirte schwefelsaure Salz als ein Oxydoxydulsalz, ohne es jedoch zu analysiren; er zersetzte es durch Wasser, und bediente sich des unlöslichen basischen Salzes nach Hermann's Vorgang als Material für die Darstellung reiner Ceroxydsalze, zugleich aber versuchte er, dieses basische Salz zu analysiren, indem er die Oxydationsstufe des Cers in der Basis durch die Eisenoxydmenge bestimmte, welche beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Eisenchlorür sich bildet. Er fand Ce^7O^9, d. h. $3\dot{\text{Ce}} + 2\dddot{\text{Ꞓe}}$, und bestimmte das basische Salz $= (3\dot{\text{Ce}}\dddot{\text{S}} + \dddot{\text{Ꞓe}}^2\dddot{\text{S}}) + 7aq.$ Nach Marignac ist das durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul entstehende Oxyd ein schwankendes Gemisch, zuweilen gleich der Basis des schwefelsauren Salzes $\dot{\text{Ce}}^3\dddot{\text{Ꞓe}}^2$, in keinem Fall aber zur Bestimmung des Cers tauglich.

Wiederum sind fast zehn Jahre verflossen, ohne dafs dieser Gegenstand umfassender bearbeitet worden wäre, wenn man einige Versuche von Kjerulf ausnimmt. Inzwischen hatte ich über die gelben und rothen Cersalze, so wie über die höheren Oxydationsstufen des Cers, und das Atomgewicht desselben viele Versuche angestellt, sie aber in Folge anderer Arbeiten einstweilen bei Seite gelegt. Die neuerlich erschienenen Aufsätze von Bunsen und von

1) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXVII. Journ. f. pr. Chem. Bd. 48, S. 406

Holzmann haben mich veranlafst, meine Versuche fortzusetzen und bis zu einem gewissen Abschlufs zu bringen.

Atomgewicht des Cers.

Wir besitzen nicht wenige Versuche über das Atomgewicht des vom Lanthan und Didym befreiten Cers. Die ältesten rühren von Beringer her, welcher das Gemisch der drei Oxyde durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zu trennen versuchte, und den unaufgelösten Theil als lanthanfrei betrachtete. Er fand das Atomgewicht des Cers:

1) Durch Analyse des Cerchlorürs . . .	= 576,97
2) durch Verwandlung des Schwefelcers in Oxyd	= 576,69
3) aus schwefelsaurem Ceroxydul	= 577,24
4) aus ameisensaurem Ceroxydul	= 576,0

Zwei Analysen des oxalsauren Salzes, welche er nicht zum Zweck der Atomgewicht-Bestimmung machte, würden 607 und 591 geben.

Hermann stellte zuerst reines schwefelsaures Ceroxydul aus dem basischen Oxydoxydul-Sulfat dar, und erhielt das Atomgewicht .	= 575,0
Marignac, welcher denselben Weg befolgte, bestimmte es	= 590,8
Kjerulf[1]) ermittelte es durch die Analyse des Oxalats, und fand es	= 726,9
Jegel, welcher gleichfalls die Methode von Hermann zur Darstellung reiner Cersalze benutzte, fand durch Analyse des Sulfats in Verbindung mit der des Oxydoxyduls das Atomgewicht des Cers in drei Versuchen	= 576,3
	= 575,25
	= 575,65

Die Resultate von Beringer, Hermann und Jegel stimmen also sehr nahe überein; Marignac's Zahl ist zu

1) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 86, S. 287 und nochmals Bd. 87, S. 15.

grofs [1]), und Kjerulf hat entweder einen Fehler in der Analyse gemacht, oder kein reines oxalsaures Ceroxydul angewandt. Auch ich habe mich, lange Zeit vor dem Bekanntwerden der Arbeiten von Kjerulf und Jegel, mit dem Atomgewicht des Cers beschäftigt, und dazu gleichfalls das oxalsaure Ceroxydul benutzt. Dasselbe wurde rein erhalten, indem basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul nach Hermann's Vorgang zu seiner Darstellung diente. Ich führe hier nur eine Analyse an, wobei das Salz in einem Platinschiffchen hinter Kupferoxyd in einem Strom von Sauerstoffgas geglüht wurde. 100 Th. lieferten 10,43 Proc. Kohlenstoff und 21,73 Wasser, wonach es enthält:

		Sauerstoff.
Wasser	21,73	19,32
Oxalsäure	31,29	20,86
Ceroxydul	46,98	$6,95 = \frac{20,86}{3}$
	100.	

Hiernach ist das Atomgewicht des Cers = 575,9. Das Mittel von Jegel's Versuchen ist 575,7. Ich werde für die in dieser Abhandlung anzuführenden Rechnungen das Atomgewicht = 575 setzen, wie es schon Hermann gefunden hat. Es ist dann = 46, wenn H = 1 ist. Hieraus folgt:

Ceroxydul = $\dot{C}e$.

Ce	= 575	= 85,18
O	= 100	= 14,82
	675	100.

Oxals. Ceroxydul = $\dot{C}e\,\dddot{C} + 3aq.$

$\dddot{C}$	= 450,0	= 30,77
$\dot{C}e$	= 675,0	= 46,15
$3\dot{H}$	= 337,5	= 23,08
	1462,5	100.

Zwei Proben oxalsauren Salzes, möglichst sorgfältig getrocknet, gaben 23,24 und 23,28 Proc. Wasser.

Krystallisirtes schwefelsaures Ceroxydoxydul.

Da dieses Salz der Ausgangspunkt für die Darstellung sämmtlicher übrigen Verbindungen wurde, führe ich seine

1) Er hat diefs selbst schon längst bemerkt, und die Zahl 575 als die richtigere betrachtet, (*Ann. de chim. et de phys. S.III, T. XXXVIII, p.* 148).

Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung hier zunächst an.

Aus dem durch Schwefelsäure aufgeschlossenen Cerit wurde nach Abscheidung der Kieselsäure und der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle das Gemenge der Basen durch freie Oxalsäure gefällt, eine Methode, die wir Laugier verdanken [1]), und wodurch das Eisen vollkommen entfernt wird. Die etwas Kalk enthaltenden Oxalate wurden nach dem Auswaschen bei Luftzutritt geglüht, mit verdünnter Salpetersäure kalt behandelt, um den Kalk und den gröfsten Theil des Lanthan- und Didymoxyds fortzuschaffen, und dann mit einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser stark digerirt. Dadurch löst sich der gröfste Theil der braunen Oxyde auf, und man erhält eine schön gelbrothe Flüssigkeit, aus welcher durch allmähliches Verdunsten Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydoxydul erhalten werden.

Die ersten Anschüsse liefern *braunrothe* sechsgliedrige Krystalle, aus der Mutterlauge erhält man ein *gelbes* Salz in sehr kleinen nicht bestimmbaren Krystallen; zuletzt bleibt eine viel freie Säure enthaltende noch roth gefärbte Flüssigkeit, welche von neuem zur Auflösung der Oxyde dienen kann.

A. Braunrothes sechsgliedriges Salz.

Die Krystallform ist von Schabus [2]) und von mir [3]) fast gleichzeitig beschrieben worden. Es sind Combinationen eines sechsseitigen Prismas *p* mit der Endfläche *c*, woran die Combinationskanten durch ein Dihexaëder *d* abgestumpft sind. Oft aber zeigen die Krystalle nur das Dihexaëder mit Abstumpfung seiner Seitenkanten durch das Prisma. Im ersten Fall beobachtet man zuweilen auch ein Dihexaëder zweiter Ordnung, welches auf die Kanten des Prismas

1) Schweigg. Journ. Bd. 19, S. 54.

2) Bestimmung der Krystallgestalten u. s. w., Wien 1855, S. 17.

3) Handb. der kryst. Chemie S. 239 und: Die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie S. 109.

aufgesetzt ist, und die Ecken, welche zwei Flächen *d* mit diesen Kanten bilden, abstumpft, und endlich hat Schabus auch das achtfach schärfere Dihexaëder erster Ordnung d^8, beobachtet, welches die Kanten *dp* abstumpfen würde.

$d = a : a : \infty a : c$ $\quad h = a : \frac{1}{2} a : a : \frac{1}{3} c$

$d^8 = a : a : \infty a : 8c$ $\quad c = c : \infty a : \infty a : \infty a.$

$p = a : a : \infty a : \infty c$

Bezeichnet 2*A* den Endkantenwinkel, und 2*C* den Seitenkantenwinkel der Dihexaëder, so ist:

		Berechnet.	Beobachtet. R.	Beobachtet. Schabus.
d	2*A* =	124° 2′	*	123° 47′
	2*C* =		*139° 30′	
d^8	2*A* =	120 4		
	2*C* =	175 52		
h	2*A* =	130 4	130 0	
	2*C* =	115 12		
	d : *c* =	110 15	110 0	110 25,5
	d : *p* =	159 45	159 39	
	d^8 : *c* =	92 34		92 30
	d^8 : *p* =	177 26		
	d^8 : *d* =	162 19		
	h : *c* =	122 24	122 37	
	h : *p* =	139 46		

Hiernach ist das Axenverhältnifs

$$a : c = 0{,}4231 : 1 = 1 : 2{,}3635.$$

Die Dihexaëderflächen sind glatt und glänzend, die Prismenflächen horizontal gestreift, oder etwas gekrümmt. Auch die Endfläche ist gewölbt. Die Krystalle sind durchsichtig und besitzen nach Schabus Dichroïsmus.

Das Salz krystallisirt nur bei Gegenwart freier Säure. Es löst sich zwar in Folge der ihm anhängenden Säure in wenig Wasser zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf, wird aber durch Erwärmen oder Zusatz von mehr Wasser unter Abscheidung von gelbem basischem Salz zersetzt, was durch Zusatz einer genügenden Menge Schwefel- oder Salpetersäure verhindert wird. Erwärmt man aber die Krystalle

mit Wasser nicht sehr vorsichtig, oder übergiefst man sie mit heifsem Wasser, so verwandeln sie sich in eine zähe durchsichtige harzähnliche Masse, in welchem amorphen Zustande das Salz sehr schwer durch hinzugefügte Säure aufzulösen ist.

Hermann hat, wie schon oben angeführt, dieses Salz untersucht, jedoch auf den Oxydationszustand der Basis nicht geachtet, und diese ohne Weiteres für Ceroxyd erklärt. Er fand in zwei Versuchen 37,11 und 38,0 Proc. Schwefelsäure, 36,36 und 36,98 Ceroxyd, und nahm für das Salz die Formel $\dddot{C}e\,\dddot{S}^3 + 9\,aq$ an.

Ich habe eine gröfserere Reihe von Analysen mit diesem Salze angestellt, wie sie die problematische Natur seiner Basis zu erfordern schien.

Die Krystalle wurden zerrieben und zwischen Papier oder kurze Zeit über Schwefelsäure gebracht. Zuweilen habe ich sie zuvor mit starkem Alkohol abgespült, um anhängende Säure fortzunehmen. Hierauf wurden sie in einem Kolben mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit gekocht, bis die Flüssigkeit entfärbt und alles Chlor von einer Jodkaliumauflösung absorbirt war. Das freigemachte Jod liefs sich nun mittelst schwefliger Säure oder unterschwefligsauren Natrons und einer titrirten Jodauflösung bestimmen, woraus sich die Menge des Sauerstoffs ergab, den die Basis des Salzes mehr enthielt als Ceroxydul. Keine andere Methode als diese von Bunsen eingeführte volumetrische Jodprobe ist bei derartigen Untersuchungen brauchbar, denn sie allein besitzt die erforderliche Schärfe, selbst bei Bestimmung sehr kleiner Sauerstoffmengen. Bei meinen ersten Analysen des Salzes, welche aus einer früheren Zeit stammen, wandte ich zur Absorption des Chlors eine mit schwefliger Säure gesättigte Auflösung von Chlorbaryum an, ein Verfahren, welches zwar bei gehöriger Vorsicht richtige Resultate liefern kann, um so mehr, als 1 Thl. Sauerstoff 14,57 Thl. schwefelsauren Baryt bildet, aber doch durch Einwirkung der Luft leicht zu hohe Gehalte giebt.

Die Jodprobe läfst sich auch bei diesem und ähnlichen

Salzen sehr gut so ausführen, dafs man die gepulverte Substanz mit Jodkalium und verdünnter Chlorwasserstoffsäure vermischt, und das Ganze in einem kleinen damit angefüllten Kolben, der mit einem in Wachs getränktem Kork verschlossen ist, unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläfst, oder in eine Glasröhre einschmilzt und im Wasserbade erhitzt. Die klare braunrothe Flüssigkeit wird alsdann der volumetrischen Probe unterworfen.

Die chlorwasserstoffsaure farblose Flüssigkeit wurde mit Ammoniak schwach übersättigt, mit Essigsäure bis zum Klarwerden versetzt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Das oxalsaure Ceroxydul wurde kalt ausgewaschen, getrocknet, und über der Lampe bei Luftzutritt stark geglüht. So wurde in *allen* Fällen ein blafsrothes, zuweilen auch ein dunkleres, nie aber ein braunes Oxyd erhalten. Da nun das reine Ceroxydoxydul gelblichweifs ist, und nur einen Stich ins Röthliche zeigt, so darf man glauben, dafs das krystallisirte schwefelsaure Salz, aus einem Oxyd bereitet, welches nicht frei von Lanthan und Didym ist, nur sehr kleine Mengen von diesen Metallen enthält, die zwar auf das Gewicht des Oxyds wenig Einflufs haben, doch aber hinreichen es zu färben. Wenn ich, um diese Beimischung zu vermeiden, das Salz durch Auflösen des basischen Salzes in Schwefelsäure darzustellen versuchte, erhielt ich oft statt seiner das folgende gelbe oxydreichere Salz.

Aus der vom oxalsauren Ceroxydul getrennten Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt. Der schwefelsaure Baryt mufste nach dem Glühen nochmals mit Säure behandelt und ausgewaschen werden, weil ihm etwas oxalsaurer Baryt hartnäckig anhängt. Man kann noch weniger zuerst die Schwefelsäure und dann das Cer in diesen Verbindungen bestimmen, weil der schwefelsaure Baryt cerhaltig ist, und durch Chlorwasserstoffsäure sich nicht reinigen läfst.

Auf diese Art wurden folgende procentische Werthe erhalten:

	Schwefelsäure.		Geglühtes Oxyd aus Oxalat.		Sauerstoff
1)	37,57	1)	40,64	1)	1,10
2)	37,20	2)	39,90	2)	1,16
3)	37,04	3)	39,62	3)	1,00
4)	36,68	4)	39,40	4)	0,99
5)	36,59	5)	39,37	5)	0,96
6)	36,46	6)	39,20	6)	0,94
7)	36,40	7)	39,11	7)	0,93
8)	35,89	8)	39,06	8)	0,93
9)	35,78	9)	38,54	9)	0,88
10)	35,78	10)	38,52	10)	0,85
11)	35,72	11)	38,42	11)	0,81
12)	35,34				
Mittel	36,37		39,25		0,95

Wenn man erwägt, daſs das Salz nicht ganz frei von anhängender Säure sich erhalten läſst, wird man die kleinsten Werthe für diese, die gröſsten für die Basis und den Sauerstoff als die richtigeren betrachten müssen. Und danach ist das Salz eine Verbindung von 3 At. schwefelsaurem Ceroxydul, 1 At. schwefelsaurem Ceroxyd und 18 At Wasser,

$$(3\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{Ce}\dddot{S}^3) + 18\,aq.$$

6 At.	Schwefelsäure	= 3000	= 35,30	
3 »	Ceroxydul	= 2025	= 23,82	} 40,88
1 »	Ceroxyd	= 1450	= 17,06	}
18 »	Wasser	= 2025	= 23,82	
		8500	100.	

Unter dieser Voraussetzung ist die Basis des Salzes $Ce^5O^6 = 5\dot{Ce} + O$, welche gleichsam aus 97,12 Ceroxydul und 2,88 Sauerstoff besteht. Für 40,88 macht dieſs 1,18 Proc. Sauerstoff aus, eine Zahl, welcher die zuverlässigsten unter den angeführten sich nähern.

Das durch Glühen von oxalsaurem Ceroxydul an der Luft oder in Sauerstoff zurückbleibende Oxyd ist zwar,

wie weiterhin gezeigt werden soll, nicht immer genau $Ce^3 O^4$ $= \dot{Ce}\,\dddot{\overline{Ce}} = 3\dot{Ce} + O$, doch hat es sehr oft diese Zusammensetzung, und die Abweichungen sind in jedem Fall äufserst gering. Da $100\,Ce^5 O^6 = 101,9\,Ce^3 O^4$ sind, so hätte unser Salz 41,65 Proc. von letzterem liefern müssen; dafs aber die Analysen darunter bleiben, liegt ebensowohl in dem kleinen Ueberschufs an Säure als darin, dafs das geglühte Oxyd etwas mehr Ceroxydul enthielt.

Ich habe versucht, über die Natur der Basis des Sulfats directen Aufschlufs zu erhalten, ohne jedoch zu sicheren Resultaten zu gelangen. Löst man es mit Zusatz von Salpetersäure auf, und versetzt die klare Auflösung in der Kälte mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Baryt, so schlägt sich nicht Ceroxyd, sondern basisch schwefelsaures Salz nieder; filtrirt man den Niederschlag von der farblosen Flüssigkeit ab, und behandelt ihn mit Chlorwasserstoffsäure, so bleibt cerhaltiger schwefelsaurer Baryt unaufgelöst, und man erhält kein genaues Resultat. Wegen der Bildung des basischen Salzes enthält auch das Filtrat vom kohlensauren Barytniederschlage, nach Abscheidung des überschüssigen Baryts, viel weniger Ceroxydul, als der Fall seyn sollte.

Wenn man die Auflösung des Salzes in der Wärme durch Kali oder Ammoniak fällt, so erhält man ein röthlichgraues Hydrat, welches an der Luft eine gelbliche Färbung annimmt, sich in $\dot{Ce}\,\dddot{\overline{Ce}}$ verwandelt, dann aber auch Kohlensäure anzieht. Seine höhere Oxydation an der Luft beweist wenigstens, dafs das schwefelsaure Salz mehr als 1 At. Ceroxydul gegen 1 At. Oxyd enthält.

Die Krystalle verlieren bei längerem Liegen über Schwefelsäure gleichwie beim Erwärmen langsam einen Theil des Wassers. Bei 140° betrug der Verlust 20,63 bis 21,97 Proc. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefelsäure und es bleibt ein röthlicher Rückstand, dessen Menge einmal 43,53, ein anderes Mal 42,11 ausmachte, welche letztere Zahl nahe mit 41,65 oder der berechneten Menge $Ce^3 O^4$ übereinstimmt.

B. Gelbes Salz

Aus der Mutterlauge des braunrothen Salzes scheidet sich beim Verdampfen häufig, aber nicht immer, ein lebhaft *gelbes* Salz in krystallinischen Massen ab, die sich nicht näher bestimmen lassen. Dieselbe Verbindung erhält man durch Auflösung des basischen Salzes in verdünnter Schwefelsäure, gewöhnlich nach Abscheidung einer gewissen Menge von *A*. Doch läfst es sich ebenfalls nicht ganz von der anhängenden Säure befreien, am besten noch durch Waschen mit absolutem Alkohol. Mit Wasser bildet es eine gelbe Auflösung, welche sich aber sehr schnell unter Abscheidung des basischen Salzes trübt. Schon hieraus folgt, dafs es nicht, wie ich anfangs glaubte, schwefelsaures Ceroxyd seyn kann.

Die Analysen, auf gleiche Art wie beim vorigen durchgeführt, ergaben:

Schwefelsäure.	Geglühtes Oxyd aus Oxalat.	Sauerstoff.
1) 40,29	1) 43,10	1) 2,31
2) 40,24	2) 42,92	2) 2,12
3) 39,36	3) 42,88	3) 2,00
4) 39,24	4) 42,64	4) 1,84
	5) 42,50	5) 1,80
	6) 41,77	
	7) 41,52	

Man sieht, es enthält etwas mehr Säure und Basis und zugleich etwa doppelt so viel Sauerstoff, d. h. es ist reicher an Ceroxyd. Es besteht aus 1 At. schwefelsaurem Ceroxydul, 1 At. schwefelsaurem Ceroxyd und 8 At. Wasser,

$$(\dot{Ce}\,\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\,\dddot{S}^3) + 8aq.$$

4 At. Schwefelsäure	= 2000	= 39,80			
1 » Ceroxyd	= 1450	= 28,86	42,29 =	Ce	40,33
1 » Ceroxydul	= 675	= 13,43		O	1,99
8 » Wasser	= 900	= 17,91			
	5025	100.			

Das aus diesem Salze erhaltene Oxydoxydul besitzt stets eine weifse ins Gelbliche oder schwach Rothe ziehende

Farbe. Es löst sich nur in Schwefelsäure zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf.

Das Salz verliert bei 200° sein Wasser (16,83 Proc. in einem Versuch). Ueber dem Gasgebläse hinterliefs es 43,33 Proc. blafs röthliches Ceroxydoxydul, in dem also noch 1 Proc. Schwefelsäure enthalten war.

Seine Basis ist das Oxydoxydul $Ce^3 O^4$.

Beide Salze sind gleichsam:

$$A = (Ce^{\frac{3}{4}} O) \dddot{S} + 3 aq.$$

$$B = (Ce^{\frac{2}{3}} O) \dddot{S} + 2 aq.$$

Basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul.

Diese von Mosander entdeckte Verbindung, welche Hermann zuerst zur Darstellung reiner Cerverbindungen anwandte, wird aus den beiden vorigen Salzen leicht erhalten. Es ist ein schwefelgelber käsiger Niederschlag, welcher, mit heifsem Wasser ausgewaschen und getrocknet, seine Farbe beibehält. Es löst sich im frisch gefällten Zustand in Säuren ziemlich leicht auf und verliert seine Löslichkeit auch nicht nach wochenlangem Trocknen über Schwefelsäure. Ist bei seiner Darstellung aus dem Salz *A* eine hinreichende Menge Wasser angewandt worden, so ist das Filtrat farblos und liefert beim Verdampfen Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydul; im Gegentheil ist sie gelb, und liefert, mit noch mehr Wasser erhitzt, eine neue Menge des basischen Salzes.

Ich habe das letztere analysirt, nachdem es über Schwefelsäure nichts mehr am Gewicht verlor. Der Gang der Analyse war derselbe wie bei den früheren Salzen.

	Schwefelsäure.			Geglühtes Oxyd aus Oxalat.		Sauerstoff.
1)	24,66		1)	65,44	1)	3,20
2)	24,52		2)	65,10	2)	3,12
3)	24,46		3)	64,98	3)	3,09
4)	24,06		4)	64,67	4)	3,06
5)	24,00		5)	64,00	5)	3,03
6)	23,43		6)	63,63	6)	3,03
7)	22,47		7)	63,34	7)	2,88
8)	22,16	lufttrocken			8)	2,77
9)	22,10	lufttrocken				

Hiernach besteht es aus 2 At. Ceroxyd, 2 At. Ceroxydul, 3 At. Säure und 6 At. Wasser oder aus 2 At. schwefelsaurem Ceroxydul und 1 At. sechstel-schwefelsaurem Ceroxyd,

$$(2\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}{}^{2}\dddot{S}) + 6aq,$$

was wohl wahrscheinlicher ist als die Annahme, es enthalte halb-schwefelsaures Oxydul und drittel-schwefelsaures Oxyd,

$$(\dot{Ce}{}^{2}\dddot{S} + 2\dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}) + 6aq.$$

3 At.	Schwefelsäure	= 1500	= 23,35		
2 »	Ceroxyd	= 2900	= 45,14	66,15 =	$\dot{Ce}$ 63,01
2 »	Ceroxydul	= 1350	= 21,01		O 3,11
6 »	Wasser	= 675	= 10,50		
		6425	100.		

Dieses basische Salz entsteht demnach aus *A*, indem $\frac{2}{3}$ des Ceroxyduls und $\frac{3}{4}$ der Säure frei werden, und aus *B*, indem $\frac{5}{8}$ der Säure allein frei werden.

Auch die Basis dieses Salzes, welches man gleichsam $(Ce^{4}O)\dddot{S}^{\frac{3}{4}} + \frac{3}{4}aq$ schreiben könnte, ist das Oxydoxydul $\dot{Ce}^{3}O^{4}$. Aus dem Oxalat, bei der Analyse erhalten, war es gelblichweiſs, wenn das Salz aus *B*, mehr oder minder röthlich, wenn jenes aus *A* bereitet war. Im Wasserbad verliert das Salz nach längerer Zeit das Wasser (11,02 Proc. in einem Versuch); bei 200° geht schon etwas Schwefelsäure fort; beim Glühen über der Lampe bleiben wechselnde Mengen, über dem Gebläse reines Oxydoxydul (in einem Versuche 65,53 Proc.).

In seiner Auflösung in Schwefelsäure sollte man nur das Salz *B* vermuthen, es krystallisirt jedoch zuerst immer eine gewisse Menge von *A*. Die Auflösung des durch Chlor erhaltenen Hydrats von $\dot{Ce}\dddot{\overline{Ce}}$ verhält sich genau ebenso.

Hermann giebt an, in diesem Salze 27,5 Schwefelsäure und 58,78 Ceroxyd gefunden zu haben. Aber sein Ceroxyd war Ceroxydoxydul, so daſs er ein Salz $(\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}) + 4aq$ untersucht hätte.

Marignac analysirte später das bei 100° getrocknete Salz, und erhielt:

Schwefelsäure	26,10
Ceroxydoxydul	64,36
Wasser	10,22
	100,68.

Indem er eine abgewogene Menge der Lösung eines bekannten Gewichts Eisen in freier Chlorwasserstoffsäure hinzufügte, und nach dem Auflösen das rückständige Eisenoxydul durch Chamäleon bestimmte, fand er 2,5 Proc. Sauerstoff, und nahm demnach an, das Salz enthalte 3 At. Ceroxydul gegen 2 At. Ceroxyd, so dafs er ihm den Ausdruck

$$(3\dot{C}e\dddot{S} + \dddot{\overline{C}e}{}^2\dddot{S}) + 7\,aq$$

gab, welcher 25,93 Schwefelsäure, 64,29 $\dot{C}e\dddot{\overline{C}e}$ und 10,21 Wasser erfordert. Ich selbst habe bei meinen ersten Versuchen über 25 Proc. Schwefelsäure erhalten, allein ein solches Salz enthielt noch freie Säure, die es beim Waschen mit kochendem Wasser abgab, ohne dafs eine wägbare Menge Cer sich auflöste. Ich glaube, dafs daher die gröfsere Menge Schwefelsäure bei Marignac rührt, gleichwie er etwas zu wenig Sauerstoff gefunden hat.

Schwefelsaures Ceroxydoxydul-Kali.

Dafs die rothe Auflösung des Ceroxydoxyduls in Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali ein gelbes schwerlösliches Doppelsalz giebt, wissen wir schon aus den Versuchen von Berzelius und Hisinger. Dafs dasselbe durch Wasser zersetzt werde, bemerkte Mosander, und Hermann gab später nach einer Analyse an, dafs es schwefelsaures Ceroxyd-Kali sey.

Die krystallinisch-körnigen schweren Niederschläge, welche durch Vermischen der rothen Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Ceroxydoxyduls (*A*) in schwefelsäurehaltigem Wasser mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali entstehen, sind um so dunkler gelb, je später sie sich abscheiden, und haben dann eine mehr krystallinische Beschaffenheit. Ich habe, um ein gleichförmiges Product

zu erhalten, die Auflösung des Cersalzes mit so wenig Kalisalz versetzt, dafs die Flüssigkeit noch gelb gefärbt war; ebenso wurde andererseits das schwefelsaure Kali im Ueberschufs angewandt. Die Fällung wurde durch Zusammenmischen der heifsen Lösungen gleichwie in der Kälte, sie wurde concentrirt wie verdünnt ausgeführt, ohne dafs die Bedingungen zur Bildung eines constant zusammengesetzten Niederschlags sich feststellen liefsen. Dazu kommt noch, dafs dieser, wenn man ihn mit kaltem Wasser abspült, sehr bald unter Milchigwerden der Flüssigkeit sich zersetzt. Ich führe nichtsdestoweniger die Resultate der Analysen hier an, weil ich glaube, dafs nicht alle sich auf Gemenge beziehen.

Die untersuchten Proben verloren über Schwefelsäure nur eine kleine Menge hygroskopisches Wasser, und änderten dann ihr Gewicht durchaus nicht mehr. Sie wurden gewöhnlich mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, um das Chlor volumetrisch durch Jod zu bestimmen. Die Flüssigkeit, durch Eindampfen vom Säureüberschufs grofsentheils befreit, wurde mit Barytwasser gefällt, das Filtrat nach Abscheidung des Baryts abgedampft und das Kali als Sulfat gewogen. Der Barytniederschlag wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, aus dem ungelösten schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure berechnet, die Flüssigkeit nach Abscheidung des Baryts und nach dem Neutralisiren durch Oxalsäure gefällt, und das oxalsaure Ceroxydul durch Glühen in Ceroxydoxydul verwandelt.

No. 1. Durch Waschen von No. 3 mit kaltem Wasser.

No. 2. Durch Fällung einer Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Ceroxydoxyduls mit einer ungenügenden Menge Kali, wobei das Filtrat noch gelb war.

No. 3. Aus heifsen Auflösungen der beiden Salze, wobei das Cersalz vorherrschte, noch warm von der Flüssigkeit getrennt.

N. 4. Durch Waschen des folgenden mit wenig kaltem Wasser.

No. 5. Gelbe krystallinische Krusten, durch längeres

Stehen aus sehr verdünnter Flüssigkeit abgesetzt, wobei die Flüssigkeit schwach gelb blieb.

No. 6. Aus einer mit wenig schwefelsaurem Kali versetzten Auflösung des krystallisirten Salzes.

No. 7. Aus warm gemischten Auflösungen, wobei die Flüssigkeit nach Abscheidung des Niederschlags beinahe farblos war.

	1.		2.	3.		4.
	a.	*b*		*a.*	*b.*	
Schwefelsäure	41,92		41,54	43,10		44,82
Ceroxydoxydul	35,84	36,12	36,45	33,11	33,26	32,35
Kali	16,58	16,71	17,62	18,45	20,72	20,88
Sauerstoff	1,03	1,22	0,78	0,73	0,68	0,52

	5.		6.	7.	
	a.	*b.*		*a.*	*b.*
Schwefelsäure	44,85			42,88	42,93
Ceroxydoxydul	31,13	31,77	28,10	28,96	26,62
Kali	21,82	22,19	22,88	23,40	
Sauerstoff	0,52	0,51			

Mit Rücksicht auf das weiterhin zu beschreibende Ammoniakdoppelsalz, welches schön krystallisirt und deshalb rein zu erhalten ist, glaube ich in den kaliärmsten Niederschlägen eine analoge Verbindung annehmen zu dürfen, bestehend aus 1 At. des krystallisirten Salzes, 3 At. schwefelsaurem Kali und 6 At. Wasser,

$$3\dot{K}\dddot{S} + (3\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{Ce}\dddot{S}^3) + 6\,aq.$$

9 At. Schwefelsäure	= 4500	= 43,20		
1 » Ceroxyd	= 1450	= 13,92	$\left.\right\}$ = $\dot{C}e$ 32,40, O 0,96	$\left.\right\}$ = $\dot{C}e\dddot{C}e$ 34,00
3 » Ceroxydul	= 2025	= 19,44		
3 » Kali	= 1767	= 16,96		
6 » Wasser	= 675	= 6,48		
	10417	100.		

Eine solche Verbindung betrachtet man besser als eine Verbindung (isomorphe Mischung?) zweier Doppelsalze,

$$\left(6 \left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{K}\\ \frac{1}{2}\dot{Ce}\end{matrix}\right\}\dddot{S} + \dddot{Ce}\dddot{S}^3\right) + 6\,aq =$$

$$[(6\dot{K}\dddot{S} + \dddot{Ce}\dddot{S}^3) + 6\,aq] + [(6\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{Ce}\dddot{S}^3) + 6\,aq].$$

Die kalireichsten Niederschläge nähern sich einer Verbindung, welche doppelt so viel schwefelsaures Kali enthält; denn

$$6\dot{K}\dddot{S} + (3\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}^{3}) + 6aq$$

müſste enthalten:

$$\begin{array}{rcrcr}
12\dddot{S} & = & 6000 & = & 43{,}85 \\
\dddot{\overline{Ce}} & = & 1450 & = & 10{,}59 \\
3\dot{Ce} & = & 2025 & = & 14{,}80 \\
6\dot{K} & = & 3534 & = & 25{,}83 \\
6aq & = & 675 & = & 4{,}93 \\
 & & 13684 & & 100.
\end{array}
\qquad
\left.\begin{array}{r} 10{,}59 \\ 14{,}80 \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{ll} \dot{Ce} & 24{,}66 \\ O & 0{,}73 \end{array}\right\} = \begin{array}{c} \dot{Ce}\dddot{\overline{Ce}} \\ 25{,}87 \end{array}$$

Dieſs wäre

$$\left(9 \left.\begin{matrix}\frac{2}{3}\dot{K} \\ \frac{1}{3}\dot{Ce}\end{matrix}\right\} \dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}^{3}\right) + 6aq =$$

$$2[(9\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}^{3}) + 6aq] + [(9\dot{Ce}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\dddot{S}^{3}) + 6aq]$$

Allein diese Verbindung wäre niemals rein, sondern immer mit der ersten gemengt erhalten worden.

Schwefelsaures Ceroxydoxydul-Ammoniak.

Beim Vermischen der Auflösungen des krystallisirten Cersalzes und von schwefelsaurem Ammoniak bildet sich, wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind, kein Niederschlag. Ein solcher in Gestalt eines gelben oder bräunlichen krystallinischen Pulvers entsteht jedoch beim Erhitzen oder Abdampfen, und besteht aus kleinen gelben, durch die Loupe erkennbaren Krystallen. Etwas später setzen sich groſse orangerothe Krystalle eines zweiten Doppelsalzes ab.

A. Krystallinisch körniges Salz.

In seinem Verhalten zu Wasser gleicht es den Kalidoppelsalzen, hat aber eine einfache Zusammensetzung. Bei der Analyse, die wie bei dem folgenden Salze ausgeführt wurde, gab es:

			Sauerstoff.
Schwefelsäure	50,38		30,23
Ceroxydul	28,93	4,28	
Sauerstoff	1,14	1,14	10,68
Ammoniumoxyd	13,83	4,26	
Wasser	(5,72)		5,08
	100.		

Hiernach besteht es aus 4 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd, 2 At. schwefelsaurem Ceroxydul, 1 At. schwefelsaurem Ceroxyd und 4 At. Wasser,

$$4\,\dot{Am}\,\dddot{S} + (2\,\dot{Ce}\,\dddot{S} + \dddot{\bar{Ce}}\,\dddot{S}^3) + 4\,aq.$$

9 At. Schwefelsäure	= 4500 = 49,72		
1 » Ceroxyd	= 1450 = 16,02	$= \dot{Ce}$ 29,84	$= \dot{Ce}\,\dddot{\bar{Ce}}$ 31,30
2 » Ceroxydul	= 1350 = 14,92	O 1,10	(gefunden 30,36)
4 » Ammoniumoxyd	= 1300 = 14,36		
4 » Wasser	= 450 = 4,98		
	9050 100.		

Ich würde seine Constitution durch

$$\left(6\,\left.\begin{matrix}\frac{2}{3}\,\dot{Am}\\ \frac{1}{3}\,\dot{Ce}\end{matrix}\right\}\dddot{S} + \dddot{\bar{Ce}}\,\dddot{S}^3\right) + 4\,aq =$$

$$[2\,(6\,\dot{Am}\,\dddot{S} + \dddot{\bar{Ce}}\,\dddot{S}^3) + 4\,aq] + [(6\,\dot{Ce}\,\dddot{S} + \dddot{\bar{Ce}}\,\dddot{S}^3) + 4\,aq]$$

ausdrücken.

B. Krystallisirtes Salz.

Es erscheint in sehr schönen orangerothen durchsichtigen Krystallen, welche, in Wasser leicht löslich, sich von dem schwer löslichen Salze leicht trennen und durch Umkrystallisiren reinigen lassen. Sie gehören zu den ausgezeichnetsten unter den gefärbten Cersalzen, und sind von Schabus und von mir gemessen worden [1]). Danach gehören sie zum zwei- und eingliedrigen System mit dem Axenverhältniſs $a : b : c = 0{,}8144 : 1 : 0{,}6877$ und dem Winkel der schiefen Axen = 83° 29′. Meist sind es rechtwinklig vierseitige Prismen, sehr vollkommen spaltbar nach der einen Prismenfläche, welche der Ebene der schiefen Axen parallel ist.

1) Die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie S. 109.

Sie sind durchsichtig und trichromatisch, verwittern aber an der Luft etwas. In Wasser lösen sie sich leicht mit gelber Farbe auf.

Zur Analyse wurde das Salz ähnlich dem Kalisalz mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, um das Chlor zu bestimmen; die saure Auflösung nach dem Verdampfen der meisten freien Säure mit Barythydrat anhaltend gekocht, und das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid bestimmt, sonst aber wie vorher verfahren.

	1.	2.	3.	4.	Mittel
Schwefelsäure	49,81	50,40	49,82		50,01
Ceroxydoxydul	21,71	21,72	22,13	21,79	21,84
Ammoniumoxyd	19,59	18,74	19,19		19,17
Sauerstoff			1,27	1,29	1,28

Da das Oxydoxydul = 20,72 Ceroxydul, worin 3,06 Sauerstoff, so sieht man, dafs in diesem Salze, weil 1,28 : 3,06 fast = 1 : $2\frac{1}{2}$, 5 At. Cer mit 7 At. Sauerstoff verbunden, d. h. 2 At. Oxyd gegen 1 At. Oxydul enthalten sind. Die nächstliegende Formel ist

$$(9\,\dot{Am}\,\dddot{S} + \dot{Ce}\,\dddot{S} + 2\,\dddot{\overline{Ce}}\,\dddot{S}^3) + 12\,aq.$$

$$\begin{array}{rcrcr|l|l}
16\,\dddot{S} & = & 8000 & = & 50{,}47 & & \\
2\,\dddot{\overline{Ce}} & = & 2900 & = & 18{,}30 & \dot{Ce}\ 21{,}30 & \\
\dot{Ce} & = & 675 & = & 4{,}26 & O\ \ 1{,}26 & = \dot{Ce}\,\dddot{\overline{Ce}}\ 22{,}31 \\
9\,\dot{Am} & = & 2925 & = & 18{,}45 & & \\
12\,aq & = & 1350 & = & 8{,}52 & & \\
\hline
 & & 15850 & & 100. & &
\end{array}$$

Es ist wohl am besten, sich die Constitution des Salzes als

$$\left(5\left.\begin{matrix}\frac{9}{10}\,\dot{Am}\\ \frac{1}{10}\,\dot{Ce}\end{matrix}\right\}\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\,\dddot{S}^3\right) + 6\,aq =$$

$$(5\,\dot{Ce}\,\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\,\dddot{S}^3) + 6\,aq + 9\,[(5\,\dot{Am}\,\dddot{S} + \dddot{\overline{Ce}}\,\dddot{S}^3) + 6\,aq]$$

zu denken.

Das Ceroxydoxydul aus diesem Salze besitzt immer eine sehr helle Farbe.

Bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure hatte eine Probe 6,7 Proc. Wasser verloren, d. h. 9 At. (berechnet 6,4 Proc.). Ueber dem Gasgebläse hinterläfst es reines Ceroxydoxydul, in einem Versuche 21,85 Proc., genau gleich dem Mittel der übrigen.

Verhalten des Ceroxydulhydrats gegen Sauerstoff und Chlor.

Ceroxydoxydulhydrat.

Fällt man die Auflösung eines Ceroxydulsalzes mit Kali, so wird der weifse Niederschlag von Ceroxydulhydrat beim Auswaschen gelblich, wie schon Mosander bemerkt hat. Hermann beobachtete später, dafs er dabei gleichzeitig Kohlensäure anzieht.

Auch wenn das krystallisirte schwefelsaure Ceroxydoxydul (*A*) mit Kali in der Wärme gefällt wird, färbt sich der röthlichgraue Niederschlag auf dem Filtrum bald gelb. Drei verschiedene Proben, nach dem Auswaschen über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

	1.	2.		3.	4.	
		a.	*b*		*a.*	*b.*
Ceroxydoxydul [1])	87,72	85,81	84,19	84,66	79,02	78,35
Sauerstoff	4,05	2,97	2,96	3,96	1,88	
Kohlensäure	3,82	5,91		6,63	10,68	

Mosander fand, dafs Ceroxydulhydrat durch wässeriges Chlor nicht höher als zu Oxydoxydul oxydirt werde, und bediente sich dieser Methode zur Trennung des Cers von den sich auflösenden Oxyden des Lanthans und Didyms. Kjerulf fand später, dafs das Product ein Hydrat von $Ce^3O^4 = \dot{C}e\,\dddot{C}e$ ist, was folgende Versuche bestätigen.

Durch Kali gefälltes Ceroxydulhydrat, mit freiem Kali in Wasser vertheilt, wurde mit Chlor behandelt. Der hochgelbe Niederschlag wurde nach dem Auswaschen im noch feuchten Zustande untersucht:

1) Durch Glühen.

1.

						Sauerstoff.
Ceroxydoxydul	100,37	=	Ceroxydul	95,65	=	14,17
			Sauerstoff	4,35		
				100.		

2.

Ceroxydoxydul	99,96	=	Ceroxydul	95,26	=	14,12
			Sauerstoff	4,74		
				100.		

Ueber Schwefelsäure getrocknet, bildet das Hydrat gelbbraune Stücke, die ein gelbes Pulver geben. 100 Th. desselben gaben 144,3 schwefelsaures Ceroxydul = 82,9 Ceroxydul. Hiernach ist es

$$Ce^3 O^4 + 3aq = \dot{Ce}\,\dddot{Ce} + 3aq.$$

				Berechnet	Gefunden
3 $\dot{Ce}$	=	2025,0	=	82,23	82,90
O	=	100,0	=	4,06	4,09
3aq	=	337,5	=	13,71	13,01
		2462,5		100.	100.

Verhalten des Ceroxydoxyduls zu Sauerstoff.

Da bei der Einwirkung des Chlors sich keine höhere Oxydationsstufe bildet, so ist wenig Hoffnung vorhanden, das Ceroxyd zu isoliren.

Erhitzt man Ceroxydoxydul in Sauerstoffgas in schwacher oder in stärkerer Glühhitze, so ändert es sein Ansehen nicht. Dagegen zeigt sich eine Gewichtszunahme, die jedoch niemals constant ist. Das Maximum derselben betrug 1,25 Proc. oder $\frac{1}{4}$ desjenigen Sauerstoffs, den das Oxydoxydul mehr enthält als das Oxydul ($\frac{1}{16}$ der Gesammtmenge). Hiernach hat es sich in eine Verbindung von 2 At. Ceroxydul und 5 At. Ceroxyd verwandelt.

Ceroxydul	95,3	=	14,1 S.	= 94,12
Sauerstoff	4,7			4,64
»	1,25			1,24
	101,25			100.

$\dot{\mathrm{Ce}}^2\,\dddot{\mathrm{Ce}}^5$ berechnet:

$$\begin{array}{llllllllll} 12\,\mathrm{Ce} & = & 6900 & = & 80{,}23 & = & 12\,\mathrm{Ce} & = & 8100 & = 94{,}19 \\ 17\,\mathrm{O} & = & 1700 & = & 19{,}77 & = & 4\,\mathrm{O} & = & 400 & = 4{,}65 \\ & & \overline{8600} & & \overline{100.} & & \mathrm{O} & = & 100 & = 1{,}16 \\ & & & & & & & & \overline{8600} & \overline{100.} \end{array}$$

Streng genommen, liegt das Product in der Mitte zwischen $\dot{\mathrm{Ce}}^2\,\dddot{\mathrm{Ce}}^5$ und $\dot{\mathrm{Ce}}\,\dddot{\mathrm{Ce}}^3$, doch ist es überhaupt wohl keine bestimmte Verbindung. Um sich in Ceroxyd zu verwandeln, hätte das Oxydoxydul ungefähr doppelt so viel Sauerstoff ($\frac{1}{8}$ seiner Gesammtmenge) aufnehmen müssen,

$$\begin{array}{lllllll} 2\,\dot{\mathrm{Ce}}\,\dddot{\mathrm{Ce}} & = & 4250 & = & 97{,}7 & = & 100 \\ \mathrm{O} & = & 100 & = & 2{,}3 & = & 2{,}35 \\ & & \overline{4350} & & \overline{100.} & & \end{array}$$

In einer früheren Reihe von Versuchen, die zum Theil die Bestimmung des Atomgewichts vom Cer zum Zweck hatten, wurde oxalsaures Ceroxydul in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Durch Wägung der Kohlensäure, des Wassers und des rückständigen Oxyds liefs sich feststellen, wieviel von letzterem aus 100 Th. Ceroxydul entstanden war. Acht Versuche gaben:

103,4 Proc.	105,0 Proc.
103,5 »	105,2 »
103,8 »	105,3 »
103,9 »	105,6 »

Der Rechnung nach hätten 104,9 $\dot{\mathrm{Ce}}\,\dddot{\mathrm{Ce}}$ entstehen sollen. Dafs oft weniger erhalten wurde, trotzdem das Glühen in Sauerstoffgas erfolgte, liegt wohl in einem geringen Verlust, der durch mechanisch fortgerissene Theilchen bei der Oxydation des Salzes entstehen mufs. Immerhin wurden im ungünstigsten Falle nur 1,4 Proc. Oxydoxydul zu wenig erhalten.

Schmilzt man Ceroxydoxydul mit chlorsaurem Kali, so geräth die Masse auf einmal in lebhaftes Glühen und entwickelt stürmisch Sauerstoffgas, allein das Oxydoxydul wird nicht höher oxydirt. Ebensowenig geschieht diefs, wenn man es mit Kalihydrat und etwas chlorsaurem Kali

in glühenden Flufs bringt. Nach dem Ausziehen mit kaltem Wasser erhält man es unverändert.

Schon Mosander bemerkte, dafs das aus salpetersaurem Ceroxydul durch Glühen bereitete Oxyd Ceroxydul enthält; doch läfst sich von demselben seiner Angabe entgegen nichts durch Salpetersäure ausziehen. Hermann hielt diesen Rückstand für Ce^3O^5, und gab an, er habe daraus ein braunes in Schwefelsäure lösliches Superoxyd, $\ddot{Ce}$, erhalten, aber schon Marignac widerlegte diese Angaben, indem er nachwies, dafs diese Substanz aufser Ceroxydul nur 3,19 — 3,75 — 3,83 Proc. Sauerstoff enthält. Nach meinen Versuchen ist sie $\dot{Ce}\,\dddot{Ce}$ mit 4,7 Proc. Sauerstoff.

Verhalten des Ceroxydoxyduls in Wasserstoff.

Darstellung von Ceroxydul.

Ist die Gewichtszunahme des Oxydoxyduls in Sauerstoff schon eine sehr geringe, oft nicht 1 Proc. betragende, so ist sie beim Erhitzen an der Luft noch kleiner, und ich habe oft keine Veränderung seines Gewichts bemerken können. Man kann sich daher seiner zur Bestimmung des Cers dennoch bedienen, wenn man nur Sorge trägt, es zuletzt im verschlossenen Tiegel über der Lampe oder sicherer über dem Gasgebläse einige Augenblicke heftig zu glühen.

In *Wasserstoffgas* geglüht, erfährt das Ceroxydoxydul eine Reduction, bei der es im höchsten Fall $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffs (4,7 Proc.) verliert und in Oxydul übergeht. Allein letzteres hat wie die Monoxyde des Mangans, Eisens und Kobalts ein so grofses Bestreben, sich wieder zu oxydiren, dafs selbst kleine Mengen, wenn man sie nach vollständigem Erkalten im Wasserstoffstrom an die Luft bringt, sich stark erhitzen und wieder in Oxydoxydul verwandeln. Dabei bleibt eine kleine Menge Ceroxydul im Innern der Masse, so dafs der Gewichtsverlust gewöhnlich 0,5 bis 1,0 Proc. beträgt (1,17 Proc. nach Beringer).

Am leichtesten erhält man das Ceroxydul, wenn man

kohlensaures Ceroxydul in einem Wasserstoffstrom glüht. Es bildet ein *graublaues* Pulver, welches an der Luft unter starker Erhitzung sich sogleich in gelblichweifses Oxydoxydul verwandelt. Ohne Anwendung von Wasserstoffgas erhält man aus dem Carbonat gleichwie aus dem Oxalat in verschlossenen Gefäfsen nur Oxydoxydul, und es wird dabei ein Theil Kohlensäure in Kohlenoxydgas verwandelt.

III. *Bestimmung freier Salpetersäure;* *von F. G. Schaffgotsch.*

Mischungsgewichte: H = 1; C = 6; O = 8; N = 14; S = 16; Ca = 20; Na = 23; Cl = 35,5; Ba = 68,6; Pt = 98,9.

Wenn dem Analytiker mehrere grundverschiedene aber gleich gute Wege zur Erreichung desselben Zieles offen stehen, so ist diefs im Allgemeinen vortheilhaft; denn die Sicherheit seiner Untersuchung wird dadurch erhöht. Es sey mir deshalb gestattet, auf eine Bestimmungsweise freier Salpetersäure bei Abwesenheit anderer Stoffe hinzuweisen, welche, wie ich glaube, eine grofse Genauigkeit besitzt, obwohl ich mir nicht verhehle, dafs man in dem erwähnten besonderen Falle oft der blofsen Beobachtung der Eigenschwere oder der Maafsanalyse den Vorzug geben wird.

Haben wir es mit einem in Wasser gelösten Körper zu thun, der sich wegen seiner Flüchtigkeit der unmittelbaren Bestimmung durch Abdampfen entzieht, so ist das einfachste Mittel, ihn wägbar zu machen, Zusatz eines an sich zwar auch flüchtigen, aber in Verbindung mit dem ersten der Abdampfhitze widerstehenden Körpers. Derart lassen sich Salzsäure und Ammoniak gegenseitig durch einander in der Form von Salmiak sehr wohl bestimmen und von der Salpetersäure gilt, wie ich zeigen werde, das Entsprechende; denn das salpetersaure Ammoniak ist, bei 115° bis 120° C.

getrocknet, ein trotz seiner (geringen) Zerfliefslichkeit in geschlossenem Tiegel gut wägbares Salz von unveränderlicher, genau bekannter Zusammensetzung, also eine geeignete analytische Form der Salpetersäure. Seine Formel, welche bisweilen $\dot{A}m + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + \dot{H} = 89$ angegeben wird, ist $\dot{A}m + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} = 26 + 54 = 80$, so dafs 100 Theilen Salz genau 67,5 Theile Säure entsprechen.

Drei Hauptversuche wurden angestellt; ihrer Darlegung will ich einige auf die analytisch wichtigen Eigenschaften des salpetersauren Ammoniaks bezügliche Versuche voranschicken und andere, vergleichende Versuche, nämlich Analysen des Gegenstandes der Hauptversuche nach verschiedenen Methoden folgen lassen.

A. Vorversuche.

1. $1^{grm},9489$ salpetersaures Ammoniak, fein zerrieben und 3,25 Stunden im Wasserbade getrocknet, gaben, mit Platinchlorid analysirt, $2^{grm},3785$ Platin oder $0^{grm},6253 = 32,09$ Hunderttb. Ammoniumoxyd. Die zweite der beiden obigen Formeln erheischt nahe hiemit übereinstimmend 32,50 Hunderttb., die erste dagegen 29,21 Hunderttb.

2. $3^{grm},2345$ salpetersaures Ammoniak, bereits eine Stunde im Luftbade auf 115° erhitzt, wiegen nach drei Stunden Luftbad: $3^{grm},2343$, nach abermals drei Stunden Luftbad: $3^{grm},2348$.

3. Anderes Salz nach 3,5 St. Lb. von 115° : $3^{grm},2718$, dann nach je 3 St. Lb.: $3^{grm},2690$ — $3^{grm},2685$ — $3^{grm},2685$.

4. Anderes Salz nach 30' Lb. von 115° : $3^{grm},2500$, 3 St. länger erhitzt, ebensoviel.

5. Anderes Salz nach 1 St. Lb. von 115° : $2^{grm},0565$, nach je 30' Lb.; $2^{grm},0550$ und $2^{grm},0550$.

6. Salz von gleicher Bereitung mit dem vorigen wiegt nach 1 St. Lb. von 118° und nur 2' Erkaltungszeit $3^{grm},2940$, 5' später $3^{grm},3006$, dann nach 45' Lb. von 130° : $3^{grm},2936$, nach 45' Lb. von 150° : $3^{grm},2915$; endlich 1' vorsichtig ge-

schmolzen: 3^{grm},2880 und nach 15' bei stärkerer Hitze unter Zersetzung geschmolzen: 2^{grm},1870.

7. 0^{grm},3213 Salz in schönen, lufttrocknen durch freiwillige Verdunstung entstandenen Krystallen verlieren bei 117° in 6 St. 0^{grm},0038 oder 1,18 Hundertth. und in 6 weiteren Stunden nichts mehr.

8. 2^{grm},2480 Salz in grofsen Krystallen durch Erkalten der Lösung gewonnen, zerstückelt und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, wiegen nach 13 St. Lb. von 117° : 2^{grm},2,2393, nach weiteren 17 St. gleicher Behandlung 2^{grm},2368 und verlieren nun in 3 St. nichts mehr, haben also im Ganzen verloren 0^{grm},0112 oder 0,50 Hundertth.

9. 1^{grm},9670 Salz von neuer Bereitung, durch Abdampfen erhalten und zwei Stunden unter häufigem Zerreiben im Wasserbade getrocknet, in 1^{grm},5 Wasser gelöst, im Luftbade bei 120° langsam eingedampft und weiter erwärmt, wiegen nach 7 St. 1^{grm},9643, haben also nur 0,14 Hundertth. verloren.

10. Das Vorige, in 3^{grm} Wasser gelöst, im Wasserbade eingetrocknet und vier Stunden im Luftbade auf 115° erwärmt, wiegt 1^{grm},9629, hat also nur 0,07 Hundertth. verloren.

B. Hauptversuche.

Gegenstand derselben war eine wässerige Salpetersäure von grofser Reinheit, *acidum nitricum* der *Pharmacopoea borussica.* Bei 21°,25 C. fand ich die Eigenschwere zu 1,1998; die Ure'sche Tafel, wäre sie nicht blofs bei 15°,56 gültig, würde dafür durch Interpolation 27,62 Hundertth. als Gehalt an wasserfreier Säure ergeben.

1. 8^{grm},0396 wasserhaltige Säure gaben 3^{grm},3202 salpetersaures Ammoniak, mithin 2^{grm},2411 wasserfreie Säure oder 27,88 Hundertth.

2. 7^{grm},9548 wasserhaltige Säure gaben 2^{grm},2827 salpersaures Ammoniak, mithin 2^{grm},2158 wasserfreie Säure oder 27,86 Hundertth.

3. 7^{grm},9045 wasserhaltige Säure gaben 3^{grm},2677 sal-

petersaures Ammoniak, mithin $2^{grm},2057$ wasserfreie Säure oder 27,90 Hunderttb.

Das Mittel ist 27,88 wasserfreie Säure in 100 wasserhaltiger.

C. Vergleichende Versuche.

1. Bestimmung durch Bleioxyd.

$3^{grm},9460$ wasserhaltige Säure gaben mit $6^{grm},1050$ Bleioxyd eingedampft $7^{grm},3420$ im Luftbade bei 115° getrockneten Rückstand, welcher geglüht wieder $6^{grm},1050$ läfst. Dem entsprechen 1,2370 wasserfreie Säure oder 31,35 Hunderttb. Offenbar scheitert dieses Verfahren an der Bildung eines *wasserhaltigen* basischen Salzes.

2. Bestimmung durch Barytwasser in bekannter Weise.

Es gaben $4^{grm},0768$ wasserhaltige Säure $2^{grm},4145$ schwefelsauren Baryt[1]), entsprechend $1^{grm},1182$ wasserfreier Säure oder 27,43 Hunderttb.

3. Bestimmung durch kohlensauren Baryt.

Eine einzige Analyse gestattet eine mehrfache Bestimmung von x, dem gesuchten Gewicht wasserfreier Salpetersäure, wenn man das angewandte Barytcarbonat $= c$, den aus Carbonat und Nitrat gemischten Abdampfrückstand $= r$, das auf dem Filter zurückbleibende Carbonat $= u$, das im Filtrat befindliche Nitrat $= n$ und das aus dem Nitrat gefällte Sulfat $= s$ einzeln dem Gewicht nach gefunden hat; denn es ist:

1) Beiläufig sey erwähnt, dafs dieser schwefelsaure Baryt bei fortgesetzter Rothgluth im geschlossenen Tiegel über einer grofsen Weingeistflamme um $0^{grm},0323$ abnahm; er war röthlich geworden, roch angehaucht hepatisch, machte befeuchtetes Silberblech fleckig und färbte sich in Kupfervitriollösung braun, in Bleizuckerlösung grau. Aehnliche, gewifs bemerkenswerthe Wirkungen habe ich seitdem auch an *Gas*-Arbeitsflammen oft beobachtet, unter anderem die vollständige Reduction von Kupferoxyd zu *Metall*.

$$x_I = \frac{NO^5}{NO^5 - CO^2} \cdot (r - c) = 1,68750\,(r - c)$$

$$x_{II} = \frac{NO^5}{BaO + CO^2} \cdot (c - u) = 0,54767\,(c - u)$$

$$x_{III} = \frac{NO^5}{BaO + NO^5} \cdot (r - u) = 0,41348\,(r - u)$$

$$x_{IV} = \frac{NO^5}{BaO + NO^5} \cdot n = 0,41348\,n$$

$$x_V = \frac{NO^5}{BaO + SO^3} \cdot s = 0,46312\,s$$

$$x_{VI} = r - u - \frac{BaO}{BaO + SO^3} \cdot s = r - u - 0,65695\,s$$

$$x_{VII} = n - \frac{BaO}{BaO + SO^3} \cdot s = n - 0,65695\,s.$$

Die analysirte wasserhaltige Säure wog 4grm,0673, ferner war $c = 4$grm,0020; $r = 4$grm,6713; $u = 1$grm,9488; $n = 2$grm,7280 und $s = 2$grm,4050, woraus folgt: $x_I = 1$grm,1294; $x_{II} = 1$grm,1245; $x_{III} = 1$grm,1257; $x_{IV} = 1$grm,1280; $x_V = 1$grm,1138; $x_{VI} = 1$grm,1425; $x_{VII} = 1$grm,1480, durchschnittlich also $x = 1$grm,1303 oder 27,79 Hundertth.

Eine besondere Untersuchung ergab in dem angewandten Barytcarbonat neben 99,37 Hundertth. reinem kohlensauren Baryt auch 0,36 Hundertth. kohlensauren Kalk oder auf 387 Baryt 1 Kalk. Der Einfluſs dieses geringen Kalkgehalts auf x ist wegen der groſsen Verschiedenheit im Mischungsgewicht der beiden Erdmetalle und wegen der Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes nicht ganz unerheblich, denn berichtigen wir x unter der Voraussetzung, das Verhältniſs beider Erden habe sich in u nicht gegen c geändert, so kommt: x_I wie früher; $x_{II} = 1$grm,1284; $x_{III} = 1$grm,1287; $x_{IV} = 1$grm,1310; $x_V = 1$grm,1217; $x_{VI} = 2$grm,1384; $x_{VII} = 1$grm,1439, also durchschnittlich $x = 1$grm,1316 oder 27.82 Hundertth. Setzen wir den Durchschnittswerth selbst $= 100$, so ist x_V am kleinsten, nämlich 99,13 und x_{VII} am gröſsten, nämlich 101,09. Es ist wahrscheinlich, daſs der zu niedrige Werth von x im Versuche C, 2 auch in einem kleinen Kalkgehalt des Baryts seinen Grund hat.

4. Bestimmung durch einfach-kohlensaures Natron.

8^{grm},1055 wasserhaltige Säure gaben mit 3^{grm},5283 wasserfreiem einfach-kohlensaurem Natron abgedampft: 4^{grm},8929 Rückstand; der Verlust, 1^{grm},3646, giebt 2^{grm},3028 wasserfreie Säure. Aus der Lösung des Rückstandes fällte Chlorbaryum 2^{grm},4672 Barytcarbonat, entsprechend 1^{grm},3262 Natroncarbonat als dem von der Salpetersäure unzersetzt gebliebenen Antheil der ursprünglichen Menge, woraus wieder für den zersetzten Antheil 2^{grm},2021 und für die wasserfreie Salpetersäure als zweiter Werth 2^{grm},2436 folgt. Endlich läfst der Rückstand, um 1^{grm},3262 verringert, 3^{grm},5667 Natronnitrat, was als dritten Werth für die wasserfreie Säure 2^{grm},2659 ergiebt. Das Mittel ist 2^{grm},2708 wasserfreie Säure oder 28,02 Hunderttb.

5. Bestimmung durch Natronbicarbonatlösung.

In einem verbesserten Geifsler'schen Apparat entwickelten 3^{grm},1908 wasserhaltige Salpetersäure, 0^{grm},7085 Kohlensäure und 3^{grm},9690 wasserhaltige Salpetersäure 0^{grm},9490 Kohlensäure; das giebt für die wasserfreie Säure 27,25 und 29,35 Hunderttb., zwei nur wegen ihres Mangels an Uebereinstimmung erwähnenswerthe Zahlen. Man vergleiche F. Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, Abth. I, S. 125.

Berlin, 18. Juni 1859.

IV. *Untersuchung über die Existenz ein- und zweiatomige Radicale enthaltender Anhydride und Beschreibung der dabei gelegentlich entdeckten Aetherbernsteinsäure und einiger ihrer Verbindungen; von W. Heintz.*

In ihrer Arbeit über die wasserfreien Säuren [1]) stellen Gerhardt und Chiozza die Behauptung auf, dafs Anhydride von einbasischen Säuren mit denen zweibasischer Säuren nicht in Verbindung treten können, dafs vielmehr, wenn man solche Verbindungen herzustellen versucht, nur ein Gemisch der wasserfreien einbasischen mit der wasserfreien zweibasischen Säure entstehe. Dafs solche Verbindungen nicht existiren, dafür geben sie als Grund an, dafs, während bei der Bildung der Doppelanhydride der einbasischen Säuren aus der Chlorverbindung eines Säureradicals und dem Salze eines anderen Säureradicals nur ein einziger Procefs stattfinde, welcher durch die Gleichung $\left.\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}R'\\M\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}R\\M\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\right\} O^2$ ausgedrückt werden könne, bei der Einwirkung der Salze zweibasischer Säuren zwei Processe hinter einander erfolgen, nämlich zuerst der durch die Gleichung $\left.\begin{matrix}R\\MM\end{matrix}\right\} O^4 = RO^2 + \left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\} O^2$, und dann der durch die Gleichung $\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\} O^2 + 2 \left.\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\} O^2 + 2 \left.\begin{matrix}M\\Cl\end{matrix}\right\}$ darstellbare.

Es ist leicht einzusehen, dafs diese Deduction nur eine *Erklärung* der behaupteten Nichtexistenz von Verbindungen der einbasischen mit zweibasischen Säuren, nicht aber den *Beweis* liefert, dafs zwei- und einatomige Anhydride nicht dargestellt werden können. Da nun die Thatsachen, worauf Gerhardt und Chiozza diese Behauptung grün-

1) *Compt. rend. T. XXXVI, p.* 1050 u. Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 290.*

den, meines Wissens gar nicht speciell publicirt worden oder doch gewifs nicht in deutsche Zeitschriften übergegangen sind, so schien mir eine Wiederholung der Versuche in verschiedener Weise, solche Doppelanhydride zu erzeugen, um so mehr von Wichtigkeit, als, wenn sich die Richtigkeit dieser Behauptung nicht bestätigte, sich zum Beispiel Verbindungen würden erzeugen lassen können, in denen das Radical der Oxalsäure mit dem der Essigsäure vereinigt wäre. Solche Verbindungen sind aber gewifs die Weinsteinsäure, Aefelsäure, Citronensäure etc., welche sich durch Erhitzung mit Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure zerlegen lassen. Es wäre dann zu hoffen, dafs es gelingen möchte, eine dieser Säuren oder eins ihrer Derivate künstlich zu erzeugen.

Diesem Gedankengange nachgehend habe ich Versuche angestellt, Doppelanhydride der Oxalsäure und Bernsteinsäure einerseits und der Essigsäure andererseits zu erzeugen, bin jedoch ebenso wie Gerhardt und Chiozza zu einem negativen Resultate gekommen. Dessen ungeachtet will ich die angestellten Versuche in Kürze beschreiben, weil sie einige interessante Nebenresultate geliefert haben.

Zunächst wollte ich die Chlorverbindung des Acetyls auf ein oxalsaures Salz einwirken lassen, welches mit Sicherheit wasserfrei erhalten werden könnte. Ich wählte dazu das neutrale oxalsaure Kali, das nach Graham bekanntlich mit zwei Atomen Wasser krystallisirt und dieses Wasser bei 160° C. leicht und schnell abgiebt. Es wurde durch Neutralisation des käuflichen sauren oxalsauren Kalis mit kohlensaurem Kali und mehrmaliges Umkrystallisiren dargestellt. Um mich selbst von dem Verhalten des Salzes in der Wärme zu überzeugen, habe ich es einigen analytischen Versuchen unterworfen.

I. 0,7714 Grm. des lufttrocknen krystallisirten Salzes wurden bei 100 — 110° C. längere Zeit erhitzt. Das Gewicht des Salzes betrug nur noch 0,7027 Grm. Dieser Rückstand nahm in einem Luftbade, dessen Temperatur 160 — 170° C. betrug, noch ferner ab. Es blieben end-

lich 0,6936 Grm. zurück, die beim Glühen 0,5759 Grm. kohlensauren Kalis lieferten.

II. 0,9453 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 160—180° C. 0,0985 Grm. an Gewicht und beim Glühen hinterblieben 0,7037 Grm. kohlensaures Kali.

III. 1,2326 Grm. des gepulverten und zwischen Fliefspapier 24 Stunden der Einwirkung der Luft ausgesetzten Salzes verloren bei 100—110° C. 0,1207 Grm. Wasser und bei 160—180° C. änderte sich das Gewicht des Rückstandes nicht mehr. Beim Glühen blieb 0,9248 Grm. kohlensauren Kalis zurück.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des analysirten neutralen oxalsauren Kalis:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Oxalsäure	39,01	38,82	39,05	39,06
Kali	50,90	50,76	51,16	51,17
Wasser	10,09	10,42	9,79	9,77
	100.	100.	100.	100.

Diese Analysen lehren nicht nur, dafs das dargestellte Salz chemisch rein war, sondern dafs es auch in der That bei 160° C. leicht und schnell wasserfrei erhalten werden kann, da es im fein gepulverten Zustande selbst schon bei 110° C. alles Wasser abgiebt. Diefs wiederspricht der Angabe von Graham sowohl, wonach das Salz bei 100° nicht vollkommen vom Wasser befreit werden kann, so wie dem Versuche von Rammelsberg [1]), bei welcher das Salz bei einer Temperatur von 130° C. nicht mehr als 6,93 Proc. Wasser abgab. Beide Chemiker haben unmittelbar die Krystalle zu ihren Versuchen verwendet, und dafs diese bei niederer Temperatur schwer alles Wasser abgeben, lehren auch meine Versuche. Sie beweisen aber andererseits, dafs das Pulver des neutralen oxalsauren Kalis selbst bei 100—110° C. vollkommen entwässert werden kann.

Aufser dem Kalisalze wendete ich auch das Bleioxydsalz

1) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 28.*

der Oxalsäure an, welches sich gegen Acetylchlorid ebenso verhielt, wie das Kalisalz.

Diese organische Chlorverbindung erhielt ich nach der bekannten Methode durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf wasserfreies essigsaures Natron. Die bei 50 bis 60° C. destillirende Flüssigkeit wurde nochmals mit etwas wasserfreiem essigsauren Natron der Destillation unterworfen, und das bei der angegebenen Temperatur Destillirende wieder für sich aufgefangen.

Als dieses Chloracetyl auf die oxalsauren Salze gegossen wurde, entwickelte sich eine reichliche Menge eines Gemisches von Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Nach Beendigung der Gasentwickelung wurde bei gelinder Hitze destillirt, und ein Destillat gewonnen, welches aus wasserfreier Essigsäure bestand. In den Fällen, wo ein Ueberschufs von Chloracetyl angewendet worden war, enthielt das Destillat eine reichliche Menge davon, und in der rückständigen Masse konnte weder Oxalsäure noch eine andere organische Substanz entdeckt werden.

Vermuthend, dafs die Bildung einer die Radicale der Essigsäure und Oxalsäure enthaltenden Doppelverbindung daran gescheitert sey, dafs das Radical der letzteren bekanntlich sehr leicht zersetzt wird, so wählte ich an Stelle der Oxalsäure zu den ferneren Versuchen die Bernsteinsäure, und zwar das so leicht rein darstellbare und schon durch Erhitzen bis 100° C. so leicht vollkommen trocken und wasserfrei zu erhaltende Barytsalz derselben.

Bei einem Versuche wurden 10 Grm. scharf getrockneten bernsteinsauren Baryts mit überschüssigem Chloracetyl vermischt, wobei eine schwache Erhitzung stattfand. Das überschüssige Chloracetyl wurde im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit absolutem Aether extrahirt.

Von der ätherischen Lösung wurde der Aether theilweise abdestillirt. Beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit setzten sich ziemlich grofse farblose Krystalle ab, die als wasserfreie Bernsteinsäure erkannt wurden, wie so-

wohl aus ihren Eigenschaften, als aus der Analyse derselben hervorging, die folgende Resultate geliefert hat.

0,2571 Grm. Substanz gaben 0,4503 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser, entsprechend 0,12281 Grm. oder 47,77 Proc. und 0,0102 Grm. H oder 3,97 Proc.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	47,77	48,00	8 C
Wasserstoff	3,97	4,00	4 H
Sauerstoff	48,26	48,00	6 O
	100.	100.	

Als die Flüssigkeit, von der diese Krystalle getrennt worden waren, noch ferner im Wasserbade erhitzt wurde, so blieb endlich eine Flüssigkeit, aus der bei 130—140° Essigsäureanhydrid abdestillirte, das an seinen Eigenschaften leicht erkannt werden konnte, namentlich an der, dafs es in Wasser getropft, sich nicht sofort mit demselben mischte, sondern sich erst nach einigem Schütteln damit zu Essigsäurehydrat verband. Bei 180° destillirte dann wasserfreie Bernsteinsäure ab. In der Retorte blieb ein geringer Rückstand, der sich beim stärkern Erhitzen zuerst bräunte, dann schwärzte. In diesem Rückstande fand sich etwas Baryt.

Der Rückstand, welcher in dem absoluten Aether unlöslich war, gab an absoluten Alkohol noch eine kleine Menge Substanz ab, die beim Verdunsten sich als ein Gemisch auswies. Es blieb nämlich eine weifse krystallinische Masse zurück, die aus nadelförmigen Krystallchen und einer syrupartigen Substanz bestand. Diese Masse löste sich in Aether fast ganz auf.

Was endlich in Alkohol unlöslich war, löste sich in Wasser mit Zurücklassung einer kleinen Menge unveränderten bernsteinsauren Baryts auf. In der Lösung war hauptsächlich Chlorbaryum enthalten.

Bei dem zweiten Versuche wurden 13,5 Grm. bernsteinsauren Baryts mit 9 Grm. Chloracetyl, das vorher mit absolutem Aether gemischt war, mehrere Stunden mit der Vorsicht gekocht, dafs die entwickelten Dämpfe sich wieder verdichten und in die Mischung zurückfliefsen mufsten.

Die Aetherlösung wurde nun filtrirt. Sie setzte wieder ziemlich grofse Krystalle von wasserfreier Bernsteinsäure ab, und verhielt sich bei fernerer Destillation ganz wie die entsprechende Lösung bei dem vorigen Versuch sich verhalten hatte. Auch die Alkohollösung dessen, was in Aether nicht löslich war, verhielt sich ganz, wie oben beschrieben und eben so auch die in Alkohol nicht lösliche Substanz.

Bei diesen Versuchen war nur das auffallend, dafs beim Verdunsten der Alkohollösung neben Krystallen eine syrupartige Masse zurückblieb, deren Natur zu ermitteln von Interesse seyn konnte. Im Uebrigen weisen sie nach, dafs unter diesen Umständen wirklich kein Bernstein-Essigsäureanhydrid entsteht.

Ehe ich jedoch dazu schritt, jenen Syrup näher zu untersuchen, studirte ich die Einwirkung des Chlorsuccinyls auf geschmolzenes essigsaures Natron.

Das Chlorsuccinyl wurde nach der von Gerhardt [1]) angegebenen Methode gewonnen. Beim Uebereinanderschütten von 125 Grm. Phosphorsuperchlorid und 35,5 Grm. Bernsteinsäurehydrat fand in der Kälte keine merkliche Einwirkung statt, weil die Körper nicht in der Retorte, in der die Operation geschah, gemischt werden konnten. Als aber gelinde Wärme angewendet wurde, so begann die Einwirkung, Chlorwasserstoff entwickelte sich und diese Gasentwickelung steigerte sich nun in dem Maafse, als die Mischung flüssiger wurde, von selbst. Die Wärmequelle wurde deshalb entfernt. Die flüssige Masse wurde nun der Destillation unterworfen. Zuerst ging Phosphoroxychlorid über. Als die Temperatur 190° geworden war, wurde die Vorlage gewechselt und nun das reine Succinylchlorid aufgefangen.

Das so dargestellte Succinylchlorid besafs vollkommen die Eigenschaften, welche ihm von Gerhardt und Chiozza zugeschrieben werden. Nur eine von diesen nicht erwähnte Eigenschaft kann ich hinzufügen. Bei einer Temperatur von etwa 0° oder etwas darunter gesteht es nämlich all-

1) Arch. der Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 293.

mählich zu schönen tafelförmigen Krystallen, die bei gelinder Wärme wieder flüssig werden. Schwieriger ist es Succinylchlorid, welches in Glasgefäfsen eingeschmelzt ist, durch Kälte zum Krystallisiren zu bringen. Am besten kann man sich dann davon, dafs es bei 0° fest wird, dadurch überzeugen, dafs man es zuerst in dem zugeschmolzenen Glase auf 0° oder etwas darunter abkühlt, und dieses nun öffnet, und mit einem Glasstabe die Flüssigkeit berührt. Sie wird dann fest, schiefst aber meist nicht in so schönen Krystallen an, als wenn man sie in lose verstopften Gefäfsen der Abkühlung aussetzt. Die Form der Krystalle näher zu untersuchen war nicht möglich, theils weil sie bei geringer Temperaturerhöhung flüssig, theils durch Feuchtigkeit zerstört werden.

Wird trocknes essigsaures Natron in einer Retorte mit Succinylchlorid übergossen, so tritt heftige Erhitzung ein, die sich bis zur Bräunung der Masse steigert und Bildung von Dämpfen veranlafst. Nachdem die Mischung, die in dieser Weise aus 50 Grm. essigsauren Natrons und 24 Grm. Succinylchlorid hergestellt worden war, 18 Stunden gestanden hatte, destillirte ich sie in einem Luftbade bei einer Temperatur von 145 bis 155° C. ab, indem ich für möglichsten Abschlufs der Luft sorgte. Das ziemlich reichliche Destillat war farblos, bestand aber nicht aus Essigsäureanhydrid, denn es mischte sich sofort mit Wasser. Dabei aber verbreitete sich ein eigenthümlicher stark reizender Geruch. Deshalb sättigte ich das Destillat mit Barytwasser und dampfte die Lösung zur Krystallisation ein. Proben von drei hinter einander erhaltenen Portionen der Krystalle des gebildeten Barytsalzes wurden zur Bestimmung des Barytgehaltes verwendet. Die Resultate dieser Bestimmungen sind folgende:

Erste Krystallisation. 0,4133 Grm. des bei 130 bis 140° C. getrockneten Salzes liefert 0,3176 Grm. kohlensauren Baryt.

Zweite Krystallisation. 0,4706 Grm. gaben 0,3622 Grm. kohlensaure Baryterde.

Dritte Krystallisation. 0,4437 Grm. gaben 0,3386 Grm. kohlensauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Salzes:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Säure	40,32	40,22	40,73	40,00	$C^4H^3O^3$
Baryterde	59,68	59,78	59,27	60,00	BaO
	100.	100.	100.		

Man sieht hieraus, dafs die verschiedenen Krystallisationen sämmtlich fast genau so viel Baryt enthalten wie der essigsaure Baryt. Allen schien nur eine Spur einer fremden Substanz beigemischt zu seyn, die der Barytgehalt etwas verminderte. In der That rochen Proben der Salze, als sie mit Schwefelsäure gemischt wurden, durchaus wie Essigsäure. Auch gaben Lösungen derselben mit Eisenchlorid die bekannte rothe Färbung des essigsauren Eisenoxyds. Bernsteinsäure konnte in diesem Destillate nicht aufgefunden werden.

Diese Bildung von Essigsäurehydrat beweist, dafs die Zersetzung des essigsauren Natrons durch Succinylchlorid die Zersetzung des Succinyls zur Folge gehabt hat. Demgemäfs gelang es mir nicht, wesentliche Mengen Bernsteinsäure aus der Masse zu gewinnen. Der Rückstand in der Retorte färbte Alkohol braun. Beim Erkalten der kochenden Lösung setzte sich eine äufserst kleine Menge fester Substanz ab, die unterm Mikroskop betrachtet aus kleinen Kügelchen bestehend erschien, und bei Schwefelsäurezusatz den Geruch nach Essigsäure verbreitete, übrigens in Wasser leicht löslich war.

Beim Verdunsten der Alkoholauflösung blieb ein dunkel gefärbtes mit Chlornatrium gemischtes essigsaures Natron zurück, aus dem eine andere Substanz abzuscheiden nicht gelang.

Wasser löste aus dem Rückstand noch Chlornatrium und etwas essigsaures Natron auf. Die Lösung war ebenfalls braun. Darin eine andere wohl charakterisirte Substanz, als die angegebenen, zu entdecken, gelang ebenfalls nicht.

Endlich blieb ein ziemlich bedeutender Rückstand von braunschwarzer Farbe, der sich in Wasser nicht löste, wohl aber, wenn auch nur zum Theil in Ammoniakflüssigkeit. Die Lösung war braunschwarz, und wurde durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt. Es ist mir nicht gelungen, aus diesem Rückstande einen gut charakterisirten Stoff im reinen Zustande darzustellen.

Nach den bei diesem Versuche gemachten Erfahrungen mufste ich bei der Zersetzung des Succinylchlorids durch ein essigsaures Salz zu starke Erhitzung zu vermeiden suchen. Diefs geschah dadurch, dafs ich letzteres vor Zusatz des ersteren mit absolutem Aether mischte. An Stelle des Natronsalzes wählte ich nun das Bleisalz, weil die Abscheidung der Basis von einer etwa gebildeten organischen Säure dadurch erleichtert wird. Es war freilich schwieriger und Zeit raubender, dieses Salz wasserfrei zu erhalten. Es geschah durch Erhitzen desselben im gepulverten Zustande bei einer anfangs ziemlich niedrigen, zuletzt bis zu 180° C. gesteigerten Temperatur, während ein anhaltender Strom trockner und von Kohlensäure freier Luft darüber geleitet wurde. Als die abströmende Luft beim Abkühlen kein Wasser mehr absetzte, wurde der Kolben, in dem das Trocknen geschehen war, gut verschlossen der Erkaltung überlassen. Er war vorher gewogen worden. Durch Wägung desselben mit dem Inhalte wurde die Menge des essigsauren Bleioxyds ermittelt. Es wog 68 Grm.

Nachdem es nun mit absolutem Aether übergossen worden war, fügte ich 29 Grm. Succinylchlorid hinzu und liefs die Mischung unter häufigem Umschütteln wohl verschlossen mehrere Tage stehn. Um dann die Einwirkung zu vollenden, destillirte ich den Aether ab. Der Aether enthielt etwas Essigsäure, die beim Verdunsten des ersteren an der Luft zurückblieb. Wahrscheinlich war sie als Anhydrid in kleinen Mengen mit dem Aether überdestillirt.

Der Rückstand im Kolben wurde nun mehrmals mit vollkommen absolutem Aether ausgekocht. Das Filtrat setzte beim Erkalten Krystalle ab, die aus Bernsteinsäureanhydrid

bestanden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zum Theil abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit schied aber beim Erkalten keine Krystalle mehr aus. Deshalb wurde nun im Sandbade destillirt, bis die Dämpfe eine Temperatur von 138 bis 139° C. besafsen. In die nun gewechselte Vorlage ging Essigsäureanhydrid über, die an allen ihren Eigenschaften erkannt wurde. Allmählich steigerte sich der Kochpunkt bis 160° unter Bräunung des Rückstandes. Derselbe war zu gering, um näher untersucht werden zu können. Aether fällte daraus eine feste, braune, in der Hitze schmelzende Substanz, die wahrscheinlich hauptsächlich aus Bernsteinsäureanhydrid bestand. Durch Kochen mit Salpetersäure konnte daraus in der That etwas Bernsteinsäure erzeugt werden.

Die Menge der aus der ätherischen Lösung gewonnenen Essigsäureanhydrids war verhältnifsmäfsig bedeutend, da jedoch das Bernsteinsäureanhydrid in absolutem Aether selbst beim Kochen desselben nur sehr wenig löslich ist, so mufste dieses noch in dem Rückstande seyn, der in Aether sich nicht hatte lösen lassen.

Diesen Rückstand kochte ich deshalb mit absolutem Alkohol aus, und verdampfte die filtrirte Lösung im Wasserbade. Was nun in Alkohol ungelöst blieb, bestand zumeist aus Clorblei. Es enthielt aber noch etwas einer organischen Substanz. Denn beim Erhitzen im Rohr schwärzte es sich, und diefs geschah auch noch, als es mit Wasser ausgekocht, also das essigsaure Bleioxyd abgeschieden worden war. Es mufste also noch etwas bernsteinsaures Bleioxyd zugegen seyn. In der That liefs sich in der durch Zersetzung des in Wasser vertheilten Rückstandes mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen filtrirten Flüssigkeit Bernsteinsäure nachweisen. Aus der durch Verdunsten erhaltenen und von dem gröfsten Theil der Salzsäure befreiten Säure wurde ein Barytsalz dargestellt, welches 60,19 Proc. Baryt enthielt. Im bernsteinsauren Baryt sind 60,47 Proc. Baryterde.

Der Rückstand, welcher beim Verdunsten der Alkohollösung blieb, entwickelte im Wasserbade die Respirations-

organe stark reizende Dämpfe, gerade wie Bernsteinsäure. Allein er war nicht fest, sondern syrupartig, konnte daher nicht aus Bernsteinsäure bestehen. Allerdings enthält er einige kleine Krystallchen und diese bestanden in der That aus Bernsteinsäurehydrat. Essigsäure war auch nicht mehr darin enthalten. Denn die Flüssigkeit roch weder beim Verdampfen nach dieser Säure, noch auch als sie vollkommen eingedickt und wieder erkaltet war, also Bernsteinsäure nicht mehr verdunsten konnte, die den Geruch der Essigsäure hätte verdecken können.

Sowohl bei der Zersetzung eines bernsteinsauren Salzes durch Acetylchlorid als bei der eines essigsauren Salzes durch Succinylchlorid bildet sich also Essigsäure und Bernsteinsäureanhydrid. Wird die Masse, welche zurückbleibt, wenn aus den Producten dieser Einwirkungen alles durch Aether Lösliche extrahirt worden ist, mit absolutem Alkohol ausgekocht, so mufs dieser namentlich das Bernsteinsäureanhydrid aufnehmen. Verdampft man aber den absoluten Alkohol, so bleibt in beiden Fällen nicht Bernsteinsäureanhydrid, sondern eine syrupartige in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse zurück, in der nur eine geringe Menge fester, aus Bernsteinsäure bestehender Substanz enthalten ist.

Da das Essigsäureanhydrid in reichlicher Menge erzeugt worden war, so konnte ich nicht meinen, dafs die syrupartige Substanz die Bestandttheile der Essigsäure aufgenommen habe. Ich vermuthete daher, dafs sie ein Product der Einwirkung des Bernsteinsäureanhydrids auf absoluten Alkohol seyn möchte. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt. Bei dieser Einwirkung konnte man die Bildung des Bernsteinsäureäthers, so wie einer Aetherbernsteinsäure, die bis jetzt noch nicht bekannt war, vermuthen. Es hat sich herausgestellt, dafs gleichzeitig beide Körper entstehen.

Zuerst will ich der Methode Erwähnung thun, durch welche ich mich überzeugte, dafs in dem Verdampfungsrückstand der eben erwähnten alkoholischen Lösung Aetherbernsteinsäure enthalten war, da er sich leicht ohne Rückstand in

Wasser löste, so war natürlich kein Bernsteinsäureäther darin.

Die syrupartige Masse löste ich in der Kälte in wenig Wasser auf. Dabei blieb eine äufserst kleine Menge einer pulverigen Substanz zurück, die auch in kochendem Wasser nicht löslich war, darin aber zu einer beim Erkalten erstarrenden dickflüssigen Masse zusammensinterte. Die Menge derselben war viel zu gering, um weitere Versuche zu erlauben.

Die wässerige Lösung wurde nun mit Barytwasser schwach übersättigt, sofort Kohlensäure hindurchgeleitet, der aus kohlensaurem und bernsteinsaurem Baryt bestehende Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Als der Rückstand mit absolutem Alkohol gekocht wurde löste sich eine erhebliche Menge eines Barytsalzes darin auf. Beim Erkalten krystallisirte aus der heifsen Lösung nichts heraus. Deshalb wurde die Lösung wieder verdunstet, die sauer gewordene Masse nochmals mit Barytwasser neutralisirt, wieder verdunstet und nun mit nur wenig Alkohol ausgekocht. Die kochend heifs filtrirte Lösung setzte beim Erkalten kleine Krystallchen ab, die unter dem Mikroskop als zarte rhombische Täfelchen oder Blättchen erschienen. Durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Flüssigkeit trübte sie sich und setzte nach längerem Stehen noch wesentliche Mengen der Krystalle ab. Sie enthielt noch eine kleine Menge Chlorbaryum. Darum krystallisirte ich sie noch einmal dadurch um, dafs ich sie mit kaltem, absoluten Alkohol extrahirte, die Lösung mit dem gleichen Volum Aether mischte und bald filtrirte. Durch ferneren Zusatz von Aether bis zur Trübung schied sich dann das Salz aus, das nun rein war und der Analyse unterworfen wurde.

0,2601 Grm. desselben lieferten 0,2933 Grm. Kohlensäure, 0,0982 Grm. Wasser und 0,1204 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,08733 Grm. oder 33,58 Proc. Kohlenstoff, 0,01091 Grm. oder 4,19 Proc. Wasserstoff und 0,0935 Grm. oder 35,95 Proc. Baryterde.

	gefunden	berechnet.	
Kohlenstoff	33,58	33,72	12 C
Wasserstoff	4,20	4,22	9 H
Sauerstoff	26,27	26,23	7 C
Baryterde	35,95	35,83	1 Ba O
	100.	100.	

Da sich die Vermuthung bestätigt hatte, jene syrupartige Säure, welche bei der alkoholischen Lösung des in Aether nicht löslichen Theils der Producte der Einwirkung von Succinylchlorid auf essigsaures Bleioxyd zurückblieb, sey Aetherbernsteinsäure, so versuchte ich sie aus Bernsteinsäureanhydrid darzustellen. Da es nicht darauf ankam, zu diesem Ende dieses Anhydrid im chemisch reinen Zustand darzustellen, so wendete ich die einfachste Methode an, es zu gewinnen, nämlich die der Destillation. Ich verfuhr aber nicht so, wie in den Lehrbüchern der Chemie vorgeschrieben ist, wonach die Bernsteinsäure sehr häufig destillirt und das jedesmal mit übergegangene Wasser durch Fliefspapier aufgesogen werden soll, sondern ich brachte sie in eine geräumige Retorte und erhitzte sie zwar bis zum Sieden, indessen doch nur so stark, dafs die Bernsteinsäuredämpfe noch innerhalb der Retorte verdichtet werden mufsten. Tropfen für Tropfen ging das Wasser in die Vorlage über allerdings zugleich mit etwas Bernsteinsäure, allein die Menge der überdestillirenden Säure war doch nur sehr gering. Als sich nahezu so viel Wasser, als das Bernsteinsäurehydrat herzugeben im Stande war, angesammelt hatte, wurde eine andere Vorlage vorgelegt und nun durch Erhöhung der Temperatur das Bernsteinsäureanhydrid übergetrieben. Bei meinen Versuchen war, da offenbar die benutzte Bernsteinsäure nicht ganz rein war, das erhaltene Anhydrid etwas gelb gefärbt. Als es nach dem Erstarren mit kaltem absoluten Alkohol angerieben wurde, löste sich der gelbe Körper sofort auf, und das Anhydrid blieb zumeist ungelöst. Ich wusch es daher mit absolutem Alkohol aus, und brachte es in einen Kolben, in dem es, mit etwa dem Vierfachen an absolutem Alkohol übergossen, längere Zeit der Hitze

des Wasserbades ausgesetzt wurde. Zuletzt wurde die klare wasserhelle Flüssigkeit im Wasserbade eingedunstet.

Der Rückstand bestand aus einer syrupartigen Masse, die durch feste Substanz weifslich getrübt erschien. Sie roch in der Wärme stark nach Bernsteinsäureäther und löste sich nicht ganz in Wasser. Dieses liefs vielmehr einen öligen Körper ungelöst, der sich unter der wässerigen Lösung ansammelte. Dieses Oel hielt ich für Bernsteinsäureäther. Um mich davon zu überzeugen, wusch ich es anhaltend mit Wasser, trocknete es unter der Luftpumpe, destillirte und analysirte es. Ein zweites Mal habe ich es, ohne es vorher destillirt zu haben, der Analyse unterworfen. Beide Analysen geben den Beweis, dafs dieser Körper Bernsteinsäureäther war.

I. 0,2563 Grm. der destillirten Substanz lieferten 0,516 Grm. Kohlensäure und 0,1856 Grm. Wasser, entsprechend 0,14073 Grm. oder 54,90 Proc. Kohlenstoff und 0,02062 Grm. oder 8,05 Proc. Wasserstoff.

II. 0,3280 Grm. des nicht destillirten Aethers gaben 0,6642 Grm. Kohlensäure und 0,2401 Grm. Wasser, entsprechend 0,18115 Grm. oder 55,23 Proc. Kohlenstoff und 0,02676 Grm. oder 8,16 Grm. Wasserstoff.

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet.	
Kohlenstoff	54,91	55,23	55,17	16 C
Wasserstoff	8,05	8,16	8,05	14 H
Sauerstoff	37,04	36,61	36,78	8 O
	100.	100.	100.	

Da hiernach bei der Einwirkung des Bernsteinsäureanhydrids auf absoluten Alkohol eine reichliche Menge Bernsteinsäureäther gebildet wird, so ist es vortheilhaft, bei Darstellung der Verbindungen der Aetherbernsteinsäure das Bernsteinsäureanhydrid in einem Kolben mit absolutem Alkohol im Wasserbade zu digeriren und zwar so lange bis, ungeachtet eines mit einem Kork aufgesetzten langen Rohrs, in welchem sich der sich verflüchtigende Bernsteinsäureäther wieder verdichten kann, der gröfste Theil des Alkohols ver-

dunstet ist. Den Rückstand schüttelt man nun mit Wasser, scheidet den in Wasser nicht gelösten Bernsteinsäureäther ab, und übersättigt die wässerige Flüssigkeit in der Kälte mit Barythydrat. Gleich nach erfolgter Uebersättigung wird Kohlensäure durch dieselbe geleitet, bis die alkalische Reaction wieder verschwunden ist und nun die Flüssigkeit im Wasserbade eingedunstet. Die ziemlich trockene Masse übergiefst man nun mit heifsem absoluten Alkohol und extrahirt sie vollkommen damit. Die ungelöste Salzmasse, welche noch bedeutende Mengen von bernsteinsaurer Baryterde enthält, kann zur Wiedergewinnung der Bernsteinsäure benutzt werden.

Aus der alkoholischen Lösung, welche den ätherbernsteinsauren Baryt enthält, wird der gröfste Theil des Alkohols im Wasserbade abdestillirt, und der Rückstand mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Läfst man die Mischung nun möglichst kalt stehen, so setzt sich der ätherbernsteinsaure Baryt in kleinen Krystallen ab, die, sollte man fürchten, dafs sie noch nicht ganz rein wären, durch nochmaliges Auflösen in möglichst wenig absoluten Alkohols, Vermischen der Lösung mit dem gleichen Volumen Aether, Abfiltriren der etwa entstandenen Trübung, und Versetzen des Filtrats mit Aether bis zur entstehenden Trübung umkrystallisirt werden können. Der so gewonnene ätherbernsteinsaure Baryt hatte mit dem bei Gelegenheit der Einwirkung des Succinylchlorids auf essigsaures Bleioxyd gewonnenen alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung gemein, wie die weiter unten zu erwähnenden Analysen darthun werden.

Aetherbernsteinsäurehydrat.

Aus dem ätherbernsteinsauren Baryt habe ich versucht die Aetherbernsteinsäure im reinen Zustand darzustellen, indem ich möglichst genau aequivalente Mengen des sorgfältig getrockneten Salzes einerseits und chemisch reinen Schwefelsäurehydrats andererseits mischte. Beide Körper waren vorher in Wasser gelöst worden. Der niedergefal-

lene schwefelsaure Baryt war aber im Zustande so feiner Vertheilung, dafs es nicht möglich war, ihn durch Filtration von der Flüssigkeit zu scheiden. Ich verdunstete deshalb die Mischung unter der Luftpumpe, indem ich hoffte, die in Alkohol gelöste Säure von dem schwefelsauren Baryt trennen zu können. Aber auch diefs gelang nicht. Selbst als ich die Alkohollösung der Säure mit dem gleichen Volum Aether mischte, setzte sich der schwefelsaure Baryt nicht so ab, dafs die Flüssigkeit sich ganz geklärt hätte. Ich versuchte nun diese Lösung so oft immer auf das Filtrum zurückzugiefsen, bis das Filtrat klar wurde. Dabei verstopfte sich aber das Filtrum fast vollkommen, noch ehe die Flüssigkeit klar durchflofs. Der Aether verdunstete dabei natürlich und endlich auch der gröfste Theil des Alkohols. Ich setzte deshalb von Neuem Wasser hinzu und nun liefs sich die wässerige Lösung, wenn auch langsam klar filtriren. Das Filtrat wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Dabei blieb eine vollkommen farblose, syrupartige Flüssigkeit, die ich, ehe sie von der letzten Spur Wasser befreit war, zunächst prüfte, ob nicht einer der Stoffe, durch deren Wechselwirkung sie erzeugt worden war, im Ueberschufs vorhanden sey. Es fand sich, dafs in der That noch etwas des Barytsalzes der Aetherbernsteinsäure zugegen war, welches dadurch entfernt wurde, dafs zu der syrupartigen Flüssigkeit Aether hinzugesetzt wurde. Die Flüssigkeit trübte sich dadurch, und als sie abfiltrirt wurde, blieb auf dem Filtrum der ätherbernsteinsaure Baryt zurück. Das Filtrat liefs ich nun zuerst freiwillig verdunsten, später wurde es unter der Luftpumpe über Schwefelsäure vollkommen von aller Feuchtigkeit befreit. Am schnellsten kann man hiernach die Aetherbernsteinsäure gewinnen, wenn man das Barytsalz derselben in Wasser löst, die Lösung mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dafs nicht die ganze Menge des Baryts in schwefelsauren Baryt verwandelt wird, die Mischung, ohne sie zu filtriren unter der Luftpumpe verdunstet und den Rückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung der Säure kann

von dem schwefelsauren Baryt nun gut abfiltrirt werden, weil dieser durch den gefällten ätherschwefelsauren Baryt eingehüllt wird. Er läuft nicht mehr durch das Filtrum. Durch Verdunsten des Filtrats in der angegebenen Weise erhält man dann die Aetherbernsteinsäure.

Die Eigenschaften der Aetherbernsteinsäure sind folgende: Sie ist eine farblose, im reinen Zustande auch geruchlose Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups, die sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs auflöst. Erhitzt man sie an der Luft, so entzünden sich ihre Dämpfe und verbrennen mit wenig oder nicht leuchtender Flamme. Ich vermuthete, dafs sie sich, wenn man sie in einem Destillationsapparate erhitzte, in Bernsteinsäurehydrat und Bernsteinsäureäther zerlegen würde. Diefs ist aber nicht der Fall. Vielmehr ist sie ohne Zersetzung destillirbar. Das Destillat besitzt weder den Geruch nach Bernsteinsäureäther, noch wird es durch Wasser getrübt. Vielmehr löst es sich vollkommen leicht in jedem Verhältnifs im Wasser. Ich habe übrigens daraus durch Neutralisation mit Barythydrat, Abdampfen der Lösung im Wasserbade, und Fällen der alkoholischen Lösung des Rückstandes mit Aether wieder ätherbernsteinsauren Baryt darstellen können. In Folge dieser Beobachtung versuchte ich durch Destillation einer Mischung gleicher Aequivalente Bernsteinsäurehydrat und Bernsteinsäureäther die Aetherbersteinsäure darzustellen. In der Hitze löst sich die Säure im Aether auf, allein selbst nach anhaltendem Erhitzen scheidet sie sich beim Erkalten daraus wieder in fester Form aus. Es gelingt daher auf diese Weise nicht Aetherbernsteinsäure darzustellen. Destillirt man jene Mischung, so geht zuerst der Aether mit etwas Wasser, zuletzt das Anhydrid der Bernsteinsäure über.

Von den Metallderivaten der Aetherbernsteinsäure habe ich die Folgenden dargestellt und näher untersucht.

Aetherbernsteinsaures Natron.

Dieses Salz kann entweder durch Vermischen einer Lösung von ätherbernsteinsaurem Baryt mit etwas überschüs-

sigem schwefelsauren Natron, Eindampfen der Lösung, Extrahiren des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Aether, oder auch unmittelbar aus dem Producte der Einwirkung des Bernsteinsäureanhydrids auf absoluten Alkohol erhalten werden. Ich habe es nach letzterer Methode in gröfserer Menge dargestellt. Man kocht die Alkohollösung des Anhydrids, die aufser Bernsteinsäurehydrat Aetherbernsteinsäure und Bernsteinsäureäther enthielt mit frisch geglühtem kohlensauren Natron, bis ein mit Wasser gemischter Tropfen der filtrirten Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Man läfst nun erkalten, vermischt mit einem gleichen Volum Aether und filtrirt die Mischung, nachdem sie mehrere Stunden gestanden hat. Der ungelöste Rückstand enthält noch bernsteinsaures Natron. Dann setzt man zu dem Filtrat so viel Aether, dafs sich eine beginnende Trübung zeigt. Läfst man die Mischung nun ruhig stehen, so setzen sich sehr zarte nadelförmige Krystalle ab, die aber oft eine bedeutende Länge erreichen. Diese Krystalle sind das reine ätherbernsteinsaure Natron. Nach einigen Angaben über die Löslichkeit des bernsteinsauren Natrons in einigen Lehrbüchern z. B. in Gerhardt's Lehrbuch d. org. Chem. (Bd. 2, S. 522) sollte man meinen, das ätherbernsteinsaure Salz könne nach dieser Darstellungsweise nicht frei von bernsteinsaurem Natron gewonnen werden, da danach auch dieses in Alkohol leicht löslich seyn soll. Diefs ist aber ein Irrthum, wahrscheinlich dadurch entstanden, dafs Doepping [1]) in seiner »Untersuchung einiger bernsteinsaurer Salze« sagt, es sey in wässerigem Weingeist leicht löslich. Es kann vielmehr durch Alkohol aus seiner concentrirten wässerigen Lösung gefällt werden, wie ich [2]) schon bei einer früheren Gelegenheit angegeben habe, und ist in absolutem Alkohol unlöslich.

Aus der ätherischen Flüssigkeit, welche die nadelförmigen Krystalle abgesetzt hat, kann durch Zusatz von noch mehr Aether noch etwas des Salzes gewonnen werden.

1) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 47, S. 261*.
2) Jenai'sche Annalen Bd. 1, S. 187*.

Das ätherbernsteinsaure Natron bildet äufserst feine nadelförmige Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, sich aber in Aether nicht lösen. Läfst man die wässerige Lösung an der Luft stehen, so verdunstet das Wasser allmählich und wenn die Luft nicht zu feucht ist, so scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen aus. In sehr feuchter Luft zerfliefst es aber. Erhitzt man es gelinde, so entwickelt sich der Geruch nach Bernsteinsäureäther. Beim stärkeren Erhitzen entzünden sich die entwickelten Dämpfe und brennen mit leuchtender Flamme. Erhitzt man das Salz sehr gelinde in einem Destillationsapparate, so sammeln sich die Dämpfe in Form farbloser öliger Tropfen, die vollkommen den Geruch und die Eigenschaften des Bernsteinsäureäthers besitzen. Das Salz zerlegt sich also durch Hitze in neutrales bernsteinsaures Natron und Bernsteinsäureäther.

Alkoholische und wässerige Lösungen des ätherbernsteinsauren Natrons werden durch eben solche Lösungen von essigsaurem Kupfer-, Blei-, Zinkoxyd und Talkerde nicht gefällt. Dagegen wird die concentrirte wässerige Lösung durch eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd weifs gefällt. Der Niederschlag ist amorph.

Die Analysen dieses Salzes lieferten folgende Resultate:

I. 0,262 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0830 Grm. kohlensaures Natron entsprechend 0,04866 Grm. oder 18,57 Proc. Natron.

II. 0,3026 Grm. gaben 0,0953 Grm. kohlensaures oder 0,05588 Grm., d. h. 18,47 Proc. Natron.

III. Aus 0,3136 Grm. erhielt ich 0,0992 Grm. kohlensaures, d. h. 0,05816 Grm. oder 18,55 Proc. Natron.

IV. 0,2304 Grm. lieferten 0,3308 Grm. Kohlensäure, 0,1116 Grm. Wasser und 0,0727 Grm. kohlensaures Natron, entsprechend 0,09812 Grm. oder 42,72 Proc. Kohlenstoff, 0,0124 Grm. oder 5,38 Proc. Wasserstoff und 0,04262 Grm. oder 18,50 Proc. Natron.

V. Endlich 0,2387 Grm. lieferten 0,3410 Grm. Kohlensäure, 0,1179 Grm. Wasser und 0,0753 Grm. kohlensaures

Natron. Diefs entspricht 0,1015 Grm. oder 42,53 Proc. Kohlenstoff, 0,0131 Grm. oder 5,49 Proc. Wasserstoff und 0,04415 Grm. oder 18,50 Proc. Natron.

	I.	II.	III.	IV.	V.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	—	42,72	42,53	42,81	12 C
Wasserstoff	—	—	—	5,38	5,49	5,35	9 H
Sauerstoff	—	—	—	33,40	33,48	33,29	7 O
Natron	18,57	18,47	18,56	18,50	18,50	18,55	1 Na O
				100	100	100	

Die Formel des ätherbernsteinsauren Natrons ist also:

$$\left.\begin{matrix} C^8\,H^4\,O^4 \\ C^4\,H^5, Na \end{matrix}\right\} O^4$$

Aetherbernsteinsaures Kali.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Weise wie das Natronsalz dargestellt. Nur mufste zur Abscheidung des bernsteinsauren Kalis eine gröfsere Menge Aether (das dreifache Volum der Alkohollösung) hinzugesetzt werden. Als dann mehr Aether bis zur starken Trübung hinzugefügt wurde, setzte sich das Salz nicht in Krystallen, sondern in Form eines Syrups ab. Dieser wurde mit Aether gewaschen, und unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Dadurch wurde er fest, krystallisirte aber nicht, sondern bildete eine traubige, weifse Masse, die an der Luft äufserst schnell zerflofs. In der Wärme verhält es sich, wie das Natronsalz. In Alkohol und Wasser ist es noch leichter löslich, als dieses. Aether löst es dagegen nicht auf.

Die Analyse dieses Salzes führte zu folgender Zusammensetzung.

I. 0,3652 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes lieferten 0,1380 Grm. kohlensaures d. h. 0,09409 Grm. Kali, 100 Theile also 25,76 Theile Kali.

II. 0,3810 Grm. gaben 0,1438 Grm. kohlensaures, also 0,09805 Grm. Kali, d. h. 25,73 Proc.

III. 0,2235 Grm. lieferten 0,085 Grm. kohlensaures oder 0,05795 Grm. Kali also 25,93 Proc. Kali.

IV. Aus 0,2584 Grm. erhielt ich 0,0977 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,06661 Grm. oder 25,78 Proc. Kali.

V. 0,2269 Grm. endlich lieferten 0,2972 Grm. Kohlensäure, 0,0991 Grm. Wasser und 0,0863 Grm. kohlensaures Kali, enthielten also 0,08855 Grm. oder 39,033 Proc. Kohlenstoff, 0,01101 Grm. oder 4,85 Proc. Wasserstoff und 0,05884 Grm. oder 25,94 Proc. Kali.

	I.	II.	III.	IV.	V.	berechn.
Kohlenstoff	—	—	—	—	39,03	39,10
Wasserstoff	—	—	—	—	4,85	4,89
Sauerstoff	—	—	—	—	30,18	30,41
Kali	25,76	25,73	25,93	25,78	25,94	25,60
					100.	100.

Dem Kalisalz gebührt die Formel $\left.\begin{matrix} C^6 H^4 O^4 \\ C^4 H^5, K \end{matrix}\right\} O^4$

Aetherbernsteinsaure Magnesia.

Dieses Salz erhält man aus dem ätherbernsteinsauren Baryt, wenn man ihn in kaltem Wasser löst, und die Lösung mit einer kalten Lösung von etwas überschüssiger schwefelsaurer Magnesia vermischt. Man trennt den schwefelsauren Baryt durch Filtration und dampft die filtrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure ein. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volum Aether gemischt, filtrirt und von Neuem über Schwefelsäure verdunstet. Ich hatte versucht, die Alkohollösung durch Aether zu fällen, bedurfte aber einer so groſsen Menge dieses Körpers, um nur eine Trübung zu erzielen, daſs ich es vorzog, das Magnesiasalz durch Verdunstung zu gewinnen.

Dieses Salz bleibt dabei als ein dicker Syrup zurück, der endlich in eine farblose gummiartige, feste, durchsichtige Masse übergeht. An der Luft zieht es schnell Feuch-

tigkeit an. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich.

Bei der Analyse bot es besondere Schwierigkeiten dar. Es war äufserst schwer, es trocken zu erhalten, und bei etwas zu starker Erhitzung im Luftbade wurde es zersetzt. Beim Erhitzen auf 100° bis 105° C. nahm es fortdauernd an Gewicht ab. Als ich das Trocknen endlich unterbrach, zeigte sich, dafs das getrocknete Salz bedeutend zu viel Magnesia enthielt, nämlich 14,66 Proc., während die Rechnung 12,74 Proc. Magnesia verlangt.

Bei einem andern Versuch, wobei die Erhitzung bei nur 90 — 95° C. geschah, war endlich das Gewicht wirklich constant geworden. Doch auch in diesem Falle hinterliefs das Salz etwas zu viel Magnesia. Ich erhielt nämlich aus 0,3166 Grm. desselben 0,042 Grm. Magnesia, was 13,26 Proc. entspricht.

Wegen dieser Schwierigkeit, das Salz ohne es zu zersetzen in vollkommen trockenen Zustand überzuführen, habe ich die weitere Analyse desselben unterlassen. Doch ist wohl nicht zu zweifeln, dafs es durch die Formel $\left.\begin{matrix} C^8 H^4 O^4 \\ C^4 H^5, Mg \end{matrix}\right\} O^4$ ausgedrückt werden kann.

Aetherbernsteinsaure Baryterde.

Die Darstellungsmethode dieses Salzes ist schon weiter oben angegeben worden. Ich habe versucht, die Anwendung des Wassers bei der Sättigung der erzeugten unreinen Aetherbernsteinsäure mit Barythydrat gänzlich zu vermeiden. Als ich jedoch die Alkohollösung des Bernsteinsäureanhydrids, die lange Zeit erhitzt worden war, mit geschmolzenem, und wieder gepulverten Barythydrat längere Zeit kochte, nahm die Flüssigkeit nur Spuren davon auf.

Dagegen kann man aus Bernsteinsäureäther bernsteinsauren Baryt darstellen. Wenn man jedoch diesen Aether mit Wasser und überschüssigem Barythydrat mehrere Tage stehen läfst, so erhält man fast nur bernsteinsauren Baryt. Wird er aber mit der äquivalenten Menge Barythydrat und

Wasser gemischt und die Mischung im Wasserbade verdunstet, so bleibt ein Rückstand, der sich zumeist in absolutem Alkohol löst. Etwas bernsteinsaurer Baryt bleibt ungelöst. Die Alkohollösung trübt sich auf Zusatz von Aether und setzt Krystallchen des ätherbernsteinsauren Baryts ab.

Der ätherbernsteinsaure Baryt bildet kleine mikroskopische Krystallchen, die meist als rhombische Tafeln erscheinen. Zuweilen sieht man jedoch entschieden, dafs sie prismatische Form besitzen. Wahrscheinlich sind sie schiefe, rhombische Prismen. Doch sind sie zu klein, um sie mit Sicherheit als solche erkennen zu können. In Wasser sind sie leicht löslich. Verdunstet man diese Lösung im Wasserbade, so bleibt der ätherbernsteinsaure Baryt ganz oder fast ganz unzersetzt. Denn der Rückstand ist in wenig Wasser vollkommen leicht löslich. Auch in Alkohol löst sich dieses Salz, obgleich doch weit schwerer, als in Wasser. Heifser Alkohol löst kaum etwas mehr davon auf, als kalter, weshalb es nicht gelingt, wesentliche Mengen des Salzes durch Erkalten einer gesättigten kochenden Lösung desselben in absolutem Alkohol krystallisirt zu erhalten.

Die Analysen des Salzes haben zu folgenden Zahlen geführt.

I. 0,3552 Grm. desselben, das bei 100° getrocknet worden war, lieferten 0,1640 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,12738 Grm. Baryt, oder 35,86 Proc.

II. 0,2810 Grm. lieferten 0,1300 Grm. kohlensauren d. h. 0,10097 Grm. Baryt oder 35,93 Proc.

III. Aus 0,3275 Grm. des Salzes erhielt ich 0,3680 Grm. Kohlensäure, 0,1225 Grm. Wasser und 0,1515 Grm. kohlensaure Baryterde, entsprechend 0.1096 Grm. Kohlenstoff, 0,01361 Grm. Wasserstoff und 0,11766 Grm. Baryt, oder in Procenten 33,47 Kohle, 4,16 Wasserstoff und 35,93 Baryt.

IV. 0,3539 Grm. endlich gaben 0,3980 Grm Kohlensäure, 0,1328 Grm. Wasser und 0,1635 Grm. kohlensaure Baryterde. Sie enthielten also 0,1185 Grm. oder 33,48

Proc. Kohlenstoff, 0,01476 Grm. oder 4,17 Proc. Wasserstoff und 0,12699 Grm. oder 35,88 Proc. Baryterde.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Analysen zugleich mit denen der Analyse des bei Gelegenheit der Einwirkung des Succinylchlorids auf essigsaures Bleioxyd erhaltenen ätherbernsteinsauren Baryts nebeneinander gestellt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	berechnet	
Kohlenstoff	—	—	33,47	33,48	33,58	33,72	12 C
Wasserstoff	—	—	4,16	4,17	4,20	4,22	9 H
Sauerstoff	—	—	26,44	26,47	26,27	26,23	7 O
Baryt	35,86	35,93	35,93	35,88	35,95	35,83	1 Ba O
			100	100	100	100	

Dem ätherbernsteinsauren Baryt gebührt demnach die Formel: $\left.\begin{matrix} C^8\,H^4\,O^4 \\ C^4\,H^5,\ Ba \end{matrix}\right\} O^2$.

Aetherbernsteinsaure Kalkerde.

Dieses Salz wurde genau in der Weise dargestellt, wie das vorige. Allein es konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Vielmehr schied es sich in Form eines Syrups aus, als die alkoholische Lösung desselben durch Aether gefällt wurde. Dieser Niederschlag wurde mit Aether gewaschen, und dann unter der Luftpumpe vollkommen getrocknet. Dabei wurde der Syrup immer schwerflüssiger, endlich vollkommen fest, ohne dafs die Substanz ihre Durchsichtigkeit verloren hätte. Sie erschien nun durchaus wie arabisches Gummi, zog an der Luft schnell Feuchtigkeit an, zerflofs aber nun langsam zu einem nur äufserst zähflüssigen Syrup. In Wasser und Alkohol ist das Kalksalz leicht löslich.

Die Analysen dieses Salzes ergaben folgende Resultate:

I. 0,2822 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen ein Gemisch von Kalk und kohlensauren Kalk, das durch kohlensaures Ammoniak in 0,0872 Grm. kohlensauren Kalk überging, entsprechend 0,04893 Grm. oder 17,34 Proc. Kalk.

II. 0,2257 Grm. gaben 0,3178 Grm. Kohlensäure, 0,1071 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0721 Grm. eines Gemischs von Kalk, kohlensauren Kalk und unverbrannter Kohle zurück, dessen Gewicht durch kohlensaures Ammoniak auf 0,0734 Grm. erhöht wurde. Beim Auflösen des kohlensauren Kalks in Salzsäure blieben endlich 0,0034 Grm. Kohle zurück. Hiernach bestanden die 0,2257 Grm. des Salzes aus 0,09809 Grm. Kohlenstoff, 0,0119 Grm. Wasserstoff und 0,03928 Grm. Kalkerde, oder in Procenten aus 43,46 Kohle, 5,27 Wasserstoff und 17,40 Kalkerde.

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	43,46	43,60	12 C
Wasserstoff	—	5,27	5,45	9 H
Sauerstoff	—	33,87	33,91	7 O
Kalkerde	17,34	17,40	17,04	1 Ca O
		100	100.	

Die Formel für dieses Salz ist also $\left.\begin{matrix} C^8\,H^4\,O^3 \\ C^4\,H^5,\,Ca \end{matrix}\right\}O^4$.

Aetherbernsteinsaures Manganoxydul.

Zur Darstellung dieses Salzes bediente ich mich des Barytsalzes, das durch einen geringen Ueberschufs von schwefelsaurem Manganoxydul zersetzt wurde. Die filtrirte Flüssigkeit, die nur sehr geringe Spuren von schwefelsaurem Manganoxydul enthielt, war sehr blafs röthlich gefärbt. Sie hinterliefs beim Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure einen dicken, blafs röthlichen Syrup, der zuletzt gummiartig wurde und äufserst schnell Feuchtigkeit anzog. Die Farbe desselben war die der Manganoxydulsalze. Um das schwefelsaure Salz zu entfernen, löste ich diese gummiähnliche Substanz in absolutem Alkohol, setzte ein gleiches Volum Aether hinzu, und liefs die Mischung einige Stunden ruhig stehen. In dieser Zeit war die Lösung tief roth, ja rothbraun geworden. Ein brauner Bodensatz von Manganoxydhydrat bildete sich. Durch einen fernern Zusatz von Aether gelang es nicht

das Salz zu fällen. Die Flüssigkeit wurde aber trotz der Verdünnung noch dunkler, etwa wie ganz concentrirte Kobaltlösung, und enthielt, nachdem sie filtrirt worden war, noch Schwefelsäure. Beim Verdunsten des Aethers und zuletzt des Alkohols im Wasserbade färbte sich die Lösung vollkommen dunkelbraun. Offenbar war die Bildung von Manganoxyd die Ursache der Farbenveränderung dieses Salzes, so wie die Ursache davon, daſs sich die Schwefelsäure durch absoluten Alkohol und Aether nicht ganz aus der Flüssigkeit entfernen lieſs. Obgleich es mir sonach nicht gelungen ist, daſs Manganoxydulsalz der Aetherbernsteinsäure im reinen Zustande zu gewinnen, so folgt doch aus diesen Versuchen, daſs es nicht krystallisirbar ist, sondern zu einer röthlichen, gummiartigen Masse eintrocknet, die an der Luft zerflieſst, und in Wasser, Alkohol und selbst ätherreichem Alkohol leicht löslich ist.

Aetherbernsteinsaures Zinkoxyd.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man ätherbernsteinsauren Baryt und schwefelsaures Zinkoxyd in möglichst geringem Ueberschuſs in wässeriger Flüssigkeit auf einander wirken läſst. Beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit schieſst das Salz in Krystallen an, die zarte Blätter aber zuweilen von ziemlicher Gröſse bilden. Um den Ueberschuſs des schwefelsauren Salzes zu entfernen, löst man die trockne Masse in absolutem Alkohol, worin sie leicht auflöslich ist, und fügt ein gleiches Volum Aether hinzu. Die nach einigen Stunden abfiltrirte Flüssigkeit ist nur frei von Schwefelsäure. Fügt man einen Ueberschuſs von Aether hinzu, so trübt sich zwar die Flüssigkeit, aber es setzen sich weder Krystalle, noch eine syrupartige Masse ab, sondern die niedergeschlagene Substanz legt sich nur sehr langsam und allmählich, als ein äuſserst feines, weiſses Pulver auf den Boden. Deshalb wurde der Aether und Alkohol durch Abdunsten entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst und die nochmals filtrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdunstet. Dabei bildeten sich wieder die

oben erwähnten Krystalle des ätherbernsteinsauren Zinkoxydes, deren Form ich nicht näher ermitteln konnte. Es ist ein farbloses, leicht in Wasser und Alkohol und auch in ätherhaltigem Alkohol lösliches Salz, das sich etwas leichter in der Wärme zersetzt, als die früher analysirten. Bei der Temperatur von 100 bis 105° C. nahm es fortdauernd, wenn auch nur langsam an Gewicht ab, so dafs, als endlich nach noch nicht erreichter Constanz des Gewichts das Salz geglüht wurde, 24,1 Proc. Zinkoxyd zurückblieben. Deshalb trocknete ich es bei einer Temperatur von höchstens 95° C.

I. 0,3346 Grm. des Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0770 Grm. Zinkoxyd. Es enthielt also 23,01 Proc. Zinkoxyd.

II. 0,2046 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse 0,3040 Grm. Kohlensäure, 0,095 Grm. Wasser und 0,0470 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 0,08291 Grm. oder 40,52 Proc. Kohlenstoff, 0,01056 Grm. oder 5,16 Proc. Wasserstoff und 22,97 Proc. Zinkoxyd.

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	40,52	40,56	12 C
Wasserstoff	—	5,16	5,07	9 H
Sauerstoff	—	31,35	31,55	7 O
Zinkoxyd	23,01	21,97	22,82	1 ZnO ,
		100	100	

Die Formel für diese Verbindung ist: $\left.\begin{matrix} C^8\,H^4\,O^4 \\ C^4\,H^5,\,Zn \end{matrix}\right\} O^4$

Aetherbernsteinsaures Kupferoxyd.

Dieses Salz wurde genau wie das vorige aus ätherbernsteinsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugt. Die Mischung beider Salze konnte in wässeriger Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht werden, ohne sich zu zersetzen. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach Zusatz von etwas Aether wurde filtrirt und die Flüssigkeit unter der Luftpumpe zur Trockne verdunstet. Ein Versuch hatte mich belehrt, dafs durch Aether die Alkohollösung zwar getrübt werden konnte, allein der Nie-

derschlag war weder krystallinisch noch syrupartig, sondern wie der Zinkniederschlag äufserst fein pulverig. Auch blieb die Flüssigkeit stets noch intensiv blau, ein Beweis, dafs Aether doch nur einen Theil des Salzes zu fällen im Stande war.

Dieses Salz krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung unter der Luftpumpe in blaugrünen, undurchsichtigen oder doch nur durchscheinenden, fast tafelförmigen prismatischen Krystallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und selbst auch in Aether enthaltenden Alkohol sich lösen. Das reine lufttrockne Salz giebt bei 100° bis 110° nur Spuren von Feuchtigkeit ab.

Die Analysen desselben lieferten folgende Resultate:

I. 0,3018 Grm. des bei 100 bis 110° getrockneten Salzes gaben 0,0672 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,27 Proc.

II. 0,3082 Grm. desselben lieferten 0,0690 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,39 Proc. Kupferoxyd.

III. Aus 0,2214 Grm. erhielt ich 0,3276 Grm. Kohlensäure, 0,1015 Grm. Wasser und 0,0503 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,08935 Grm. und 40,36 Proc. Kohlenstoff; 0,01128 Grm. oder 5,10 Proc. Wasserstoff und 22,72 Proc. Kupferoxyd.

Daraus folgt folgende Zusammensetzung dieses Salzes:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	40,36	40,76	12 C
Wasserstoff	—	—	5,09	5,09	9 H
Sauerstoff	—	—	31,83	31,70	7 O
Kupferoxyd	22,27	22,39	22,72	22,45	1 CuO
			100	100	

Die Formel dieses Salzes ist: $\left.\begin{matrix} C^8\, H^4\, O^4 \\ C^4\, H^5, Cu \end{matrix}\right\} O^4$

Aetherbernsteinsaures Silberoxyd.

Dieses Salz wird leicht durch Fällung der concentrirten Lösung eines leicht löslichen ätherbernsteinsauren Salzes, des Natron- oder Barytsalzes, durch eine Lösung von sal-

petersaurem Silberoxyd, und Waschen des Niederschlags mit Wasser im vollkommen reinen Zustande erhalten. Die Verbindung ist jedoch durchaus nicht unlöslich, sondern nur schwer löslich. Durch zu anhaltendes Waschen würde es daher gänzlich sich auflösen. Deshalb darf diese Operation nur so lange fortgesetzt werden, bis das Waschwasser keine Spur Salpetersäure oder im Falle man das Barytsalz angewendet hatte, bis es keine Spur Baryt mehr enthält. Dann preſst man den Niederschlag aus, und läſst ihn an der Luft trocken werden. Ich habe versucht, das Salz in Krystallen dadurch zu erhalten, daſs ich es in kochendem Wasser löste und die Lösung erkalten lieſs. Allein obgleich es sich in der Hitze allerdings in gröſserer Menge im Wasser auflöste, als in der Kälte, so sonderte es sich aus der erkaltenden Lösung ganz in derselben amorphen Form aus, in der es bei der ursprünglichen Darstellung des Salzes niedergefallen war.

Das ätherbernsteinsaure Silberoxyd bildet einen weiſsen, pulverigen, amorphen Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, in Alkohol sich noch weniger leicht löst, aber von diesen Flüssigkeiten in der Kochhitze in etwas gröſserer Menge aufgenommen wird, als in der Kälte. Scheidet es sich aus diesen Lösungen durch Erkalten aus, so nimmt es nicht krystallinische Form an. Das aus der Alkohollösung sich ausscheidende bräunt sich im Lichte. Im trocknen Zustande dunkelt es im Lichte nicht merklich. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° C. keine Spur von Feuchtigkeit und enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

Bei der Analyse gab das in der Kälte gefällte Salz folgende Zahlen:

I. 0,2299 Grm. lieferten 0,0894 Grm. oder 42,80 Proc. metallischen Silbers.

II. 0,2959 Grm. gaben 0,3071 Grm. Kohlensäure, 0,097 Grm. Wasser und 0,1270 Grm. Silber. Dieſs entspricht 0,08375 Grm oder 28,30 Proc. Kohlenstoff, 0,01078 Grm. oder 3,64 Proc. Wasserstoff, und 42,92 Proc. Silber.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	28,30	28,46	12 C
Wasserstoff	—	3,64	3,56	9 H
Sauerstoff	—	25,14	25,29	8 O
Silber	42,80	42,92	42,69	1 Ag
		100	100	

Die Formel dieses Salzes ist hiernach: $\left.\begin{matrix} C^8\,H^4\,O^4 \\ C^4\,H^5,\,Ag \end{matrix}\right\} O_4$

Es dürfte Wunder nehmen, dafs die Aetherbernsteinsäure, die sich doch so leicht bildet, nicht früher beobachtet worden ist. Der Grund davon ist aber der, dafs nur das Anhydrid der Bernsteinsäure, bei der Verdunstung seiner Alkohollösung zur Bildung derselben Anlafs giebt. Löst man Bernsteinsäurehydrat in absolutem Alkohol, und verdunstet man die Lösung im Wasserbade, so bleibt im Rückstande das reine Bernsteinsäurehydrat in fester Form. Es entsteht dabei weder der flüssige Bernsteinsäureäther, noch die syrupartige Aetherbernsteinsäure. Das Anhydrid der Bernsteinsäure ist aber eigentlich noch nicht einer eingehenderen Untersuchung unterworfen worden. Unter Anderen hat man denn auch den Versuch nicht angestellt, durch welchen man zur Endeckung der Aetherbernsteinsäure gelangt wäre.

Die hauptsächlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Das neutrale oxalsaure Kali giebt zwar im krystallisirten Zustande sein Krystallwasser bei 100 bis 110° C. nur sehr langsam ab, wie Graham und Rammelsberg angeben. Wird es aber vor der Erhitzung gepulvert, so kann daraus bei dieser Temperatur das Krystallwasser leicht vollkommen abgeschieden werden.

2) Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf wasserfreies neutrales oxalsaures Kali oder Bleioxyd bildet sich neben dem Chlormetall Kohlensäure, Kohlenoxyd und Essigsäureanhydrid.

3) Beim Vermischen von trockner bernsteinsaurer Baryterde mit Chloracetyl bildet sich unter schwacher Er-

hitzung Bernsteinsäure- und Essigsäureanhydrid. In beiden Fällen wurde keine die Radicale beider Säuren enthaltende Verbindung beobachtet.

4) Das Succinylchlorid erstarrt bei 0° C. zu einer Masse schöner, farbloser, tafelförmiger Krystalle, deren Form, weil sie durch Wärme und durch Feuchtigkeit leicht verändert werden, nicht näher studirt werden konnte.

5) Bei Einwirkung von Succinylchlorid auf geschmolzenes, gepulvertes essigsaures Natron erhitzt sich die Masse, so dafs Zersetzung des Succinyls eintritt. Es bildet sich das Hydrat der Essigsäure, und ein brauner bis braunschwarzer Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich ist, und sich auch nur theilweise in Ammoniak zu einer braunschwarzen Substanz auflöst.

6) Wird Succinylchlorid mit wasserfreiem essigsauren Bleioxyd, das in absolutem Aether aufgeschlämmt ist, gemischt, so entsteht Chlorblei, Essigsäure- und Bernsteinsäureanhydrid. Zugleich bildet sich aber auch etwas bernsteinsaures Bleioxyd.

7) Durch längeres Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol im Wasserbade bildet sich Bernsteinsäureäther und Aetherbernsteinsäure.

8) Die reine Aetherbernsteinsäure aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure gewonnen, ist eine farblose, nicht einmal sehr dickflüssige, syrupartige Flüssigkeit, die sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs löst, und auch in Aether sehr leicht löslich ist. Sie ist ohne Zersetzung destillirbar, und brennt mit wenig oder nicht leuchtender Flamme.

9) Durch Destillation aequivalenter Mengen von Bernsteinsäurehydrat und Bernsteinsäureäther bildet sich die Aetherbernsteinsäure nicht.

10) Von den Salzen der Aetherbernsteinsäure ist das Silbersalz schwer in Wasser und Alkohol löslich und nicht krystallisirbar. Dagegen lösen sich das Natron-, Kali-, Talkerde-, Kalkerde-, Baryterde-, Manganoxydul-, Zink- und Kupferoxydsalz leicht sowohl in Wasser, als in Alkohol

auf. Einige sind zerfliefslich und nicht krystallisirbar, wie namentlich das Kali-, Talkerde-, Kalkerde- und Manganoxydulsalz. In freilich unbestimmbaren Krystallen kann das Natron-, Baryterde-, Zink- und Kupferoxydsalz erhalten werden. Die Zusammensetzung der genannten Salze der Aetherbernsteinsäure kann durch die Formel $\left.\begin{matrix} C^8 H^4 O^4 \\ (C^4 H^5), M \end{matrix}\right\} O^4$ ausgedrückt werden. Sie sind alle, so weit sie untersucht sind, wasserfrei.

11) Auch aus dem Bernsteinsäureäther können ätherbernsteinsaure Salze dargestellt werden, z. B. das Barytsalz dadurch, dafs man den mit Wasser geschüttelten Aether mit der aequivalenten Menge Barythydrat im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

12) Das neutrale bernsteinsaure Natron ist in absolutem Alkohol nicht löslich.

13) Durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Bernsteinsäurehydrat im Wasserbade entsteht weder Bernsteinsäureäther noch Aetherbernsteinsäure.

V. *Ueber die Aldehydsäure;*
von W. Heintz und J. Wislicenus.

Nach Liebig [1]) geht der Aldehyd durch Oxydation nicht ohne Weiteres in Essigsäure über, sondern wird vorläufig unter Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff zu Aldehydsäure. Als Oxydationsmittel benutzte Liebig Silberoxyd, mit welchem er eine wässerige Aldehydlösung mischte und erwärmte. Ein Theil des Silbers wird ohne Gasentwickelung metallisch ausgeschieden und überzieht zum Theil die Wände des Glasgefäfses mit einer spiegelnden Metall-

1) »Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols«. Ann. der Pharm. Bd. XIV, S. 133.

schicht, ein anderer Theil des Oxydes vereinigt sich sofort mit der neu gebildeten Säure zu einem in Wasser löslichen Salze. Hinzugesetztes Barytwasser fällt aus diesem alles Silberoxyd, welches durch Erwärmen mit der Barytsalzlösung abermals vollständig reducirt wird. Die Flüssigkeit enthält darauf essigsauren Baryt.

Liebig giebt die Umsetzungen des Aldehyds in Aldehydsäure einfach als Thatsachen an, ohne bestimmtere analytische Beweise beizubringen. Die wahrscheinliche Zusammensetzung der Aldehydsäure ist nach ihm $C_4 H_4 O_3$, ohne dafs er entscheidet, ob jener empirische Ausdruck der wasserfreien oder der wasserhaltigen Säure zukommt. Für die Aldehydsäure wären danach zwei rationelle Formeln möglich, entweder

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Beide indessen widerstreiten entschieden unserer jetzigen Betrachtungsweise der Zusammensetzung organischer Verbindungen, namentlich dem Gesetz der paaren Aequivalentzahlen. In dem ersten Ausdruck ist die Anzahl der Sauerstoffäquivalente, in dem zweiten die der Wasserstoffäquivalente eine ungerade. Die Existenz der acetyligen oder Aldehydsäure ist daher stark in Frage gestellt worden, um so mehr, als ihr nach einer oder der anderen Formel ein Radical zu Grunde gelegt werden müfste, welches von dem des Aldehyds und der Essigsäure einmal durch ein Minus von 1 O, das andere Mal durch ein Plus von 1 H verschieden wäre. Es ist von vorn herein nicht wahrscheinlich, dafs ein Radical, hier das Acetyl, durch Hinzutreten von 1 O zu einer seiner Verbindungen in ein anderes Radical verwandelt, durch weitere Aufnahme von 1 O restituirt werden könne. Ehe indessen ein Entscheid durch die empirische Forschung gegeben wird, kommt die Frage nicht zur Erledigung. Es bleibt die Alternative, entweder die Existenz der Liebig'schen Aldehydsäure anzunehmen und in Folge davon Typentheorie und Gesetz der paaren

Aequivalentzahlen zu verwerfen, oder an den letzteren beiden festzuhalten und von der Aldehydsäure abzusehen.

Hierdurch und durch die nicht ganz vollständige Durchführung des unseren Gegenstand betreffenden Theiles von Liebig's oben citirter, sonst so bedeutender Arbeit sind wir zu einer neuen sorgfältigen Wiederholung der Liebig'schen Versuche bewogen worden.

Wie Liebig haben wir Aldehyd in der Wärme auf Silberoxyd einwirken lassen und dabei die von ihm gemachten thatsächlichen Beobachtungen bestätigt gefunden. Unter Reduction eines Theiles des Silberoxydes entsteht ohne Gasentwicklung ein lösliches Silbersalz. Dieses filtrirt und mit Barytwasser versetzt, läfst Silberoxyd zu Boden fallen, welches, mit der Lösung des neugebildeten Barytsalzes erhitzt, abermals reducirt wird. Ob diese Reduction aber der Säure des Barytsalzes oder dem noch in grofser Menge in der Flüssigkeit vorhandenen, an seinem Geruch erkennbaren Aldehyd zuzuschreiben ist, bleibt fraglich. Der angestellte Versuch kann hierfür durchaus nicht entscheidend seyn. Wir wiederholten ihn daher mit allen durch den Gegenstand gebotenen Vorsichtsmaafsregeln, behufs Darstellung zur Analyse genügender Mengen der gebildeten Producte.

Wenn Aldehyd unter Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff bei der Behandlung mit Silberoxyd das aldehydsaure Salz desselben geben soll, so sind auf ein Aequivalent Aldehyd zwei Aequivalente Silberoxyd erforderlich. Das eine wird zu Metall reducirt, das andere vereinigt sich mit der neuen Säure. Ist dagegen mehr Silberoxyd vorhanden, so wird der Ueberschufs oxydirend auf die Aldehydsäure wirken und sogleich Essigsäure entstehen lassen. Denn nach dem oben erwähnten Versuche von Liebig werden die aldehydsauren Salze durch freies Silberoxyd in Essigsäure übergeführt. Ein solcher Vorgang mufste hier durchaus vermieden, und deshalb der Aldehyd gegen das Silberoxyd in grofsem Ueberschusse angewendet werden.

Aus 80 Grm. reinen Aldehydammoniaks wurde durch

Destillation mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure unter guter Abkühlung des Destillates eine wässerige Lösung von reinem Aldehyd dargestellt. In dieser sollten nach der Theorie 57,7 Grm. Aldehyd enthalten seyn; in der That aber war die Menge desselben wegen theilweiser Verdunstung, trotz guter Abkühlung, etwas geringer. Die so dargestellte Aldehydlösung wurde in einem Kolben auf 80 Grm. Silberoxyd (wenig mehr als ein halbes Aequivalent), welches behufs leichterer Einwirkung durch Anreiben mit Wasser gleichförmig befeuchtet war, gegossen. Beim Vermischen trat von selbst eine Erwärmung ein, welche indessen nicht von einer sichtbaren Silberreduction begleitet war. Beim Erhitzen zeigte sich eine solche sogleich, denn die Glaswände belegten sich mit einer spiegelnden Metallschicht. Eine Gasentwickelung fand dabei nicht statt. Zweimal wurde der mit einem Condensationsrohre versehene Kolben im Wasserbade bis zu anfangendem Steigen der Flüssigkeit erhitzt, welches stets sehr bald eintrat, und hierauf die Flüssigkeit unter möglichstem Luftabschlufs schnell filtrirt. Sie war klar und farblos und roch stark nach Aldehyd. Beim Erkalten setzte sie farblose, am Licht sich schwärzende Krystallnadeln ab, denen des essigsauren Silberoxydes durchaus ähnlich. Nur die darüber stehende Lösung wurde zu den weiteren Versuchen verwendet.

Bei Behandlung des grauschwarzen Rückstandes mit heifsem Wasser wurde wiederholt Silbersalz gelöst, welches sich beim Erkalten zum Theil absetzte, und zwar in den gleichen Krystallen. Wir sammelten einen Theil davon auf dem Filter, prefsten ihn zwischen Papier und trockneten ihn im Platintiegel unter dem Recipienten der Luftpumpe. Als das Gewicht nicht mehr abnahm, brachten wir den Tiegel mit der ungefärbten Masse in ein Luftbad von 100°. Es trat bald eine geringe Schwärzung ein, so dafs die Krystalle ohne ihre Form zu ändern, hellgrau wurden. Das Gewicht blieb indessen dasselbe. Durch Verbrennen wurde darauf der Gehalt an metallischem Silber bestimmt.

Es ging sehr leicht vor sich. Das Metall blieb mit Beibehaltung der Krystallform völlig silberweifs im Tiegel zurück.

I. 0,5221 Grm. Substanz hinterliefsen, so behandelt 0,3371 Grm. metallisches Silber = 64,57 Proc.

Essigsaures Silberoxyd verlangt 64,67 Proc., das aldehydsaure Silberoxyd würde nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_4 H_2 O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2$ dagegen 64,29 Proc., als $\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2$ aber 67,92 Proc. Silber enthalten. Danach, wie nach der vollkommnen Aehnlichkeit im Verhalten des Salzes zu dem des essigsauren Silberoxyds, bleibt kaum ein Zweifel, dafs wir es wirklich mit solchem zu thun hatten.

Ein Theil der von den Krystallen getrennten ersten Flüssigkeit wurde unmittelbar nach der Filtration unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht. Schon nach den ersten Kolbenzügen trat ein heftiges Sieden ein, jedenfalls in Folge der Verflüchtigung des Aldehyds. Das Auspumpen wurde, bis dieses vorüber war, nur langsam fortgesetzt, dann aber die Verdunstung schnell beendet. Das Silbersalz schofs in den für das essigsaure Silberoxyd charakteristischen flachen Nadeln an, welche etwas grau gefärbt waren. Eine wesentliche Zersetzung indessen schien nicht eingetreten zu seyn, denn

II. 0,4039 Grm. gaben, unter der Luftpumpe vollständig getrocknet, nach dem Verbrennen 0,2609 Grm. metallisches Silber = 64,60 Proc., d. h. nur 0,07 Proc. weniger als das essigsaure Silberoxyd verlangt.

Der zweite und Housttheil der ersten Flüssigkeit wurde hierauf mit chemisch reiner Chlorbaryumlösung so zersetzt, dafs die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit weder Silber noch Chlor enthielt und das gebildete Barytsalz dann vom niedergefallenen Chlorsilber abfiltrirt. Unter der Luftpumpe zeigte die Flüssigkeit das schon bei der Silbersalzlösung beobachtete heftige Sieden, welches bei jedem neuen Kolbenzuge sich wiederholte. Das ganze Zimmer war dabei

von einem sehr starken Aldehydgeruche erfüllt. Zuletzt blieb dabei eine schwach gelbliche, strahlig krystallinische Salzmasse zurück, welche etwas weniger als 2 Grm. wog. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und filtrirt, wobei der gelblich färbende Körper (Aldehydharz?) auf dem Filter zurückblieb. Das Filtrat wurde wieder im Vacuo eingedampft und getrocknet, darauf gepulvert und im Platintiegel von Neuem unter die Luftpumpe gebracht, bis kein merklicher Gewichtsverlust mehr stattfand. Eine Lösung des Salzes, mit Silbersolution und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit erwärmt, zeigte nie die spiegelnde Silberreduction, welche nach Liebig dem aldehydsauren Baryt eigen seyn soll.

Schon vor dem hier beschriebenen Versuche hatten wir einen ebenso geleiteten angestellt, indessen wegen zu geringer Menge des Materials das Umkrystallisiren unterlassen. Mit dem gelblich gefärbten Barytsalze unternahmen wir einige Elementaranalysen, welche stets zu viel Kohlenstoff und zu wenig Baryt ergaben; auch der Wasserstoffgehalt war für wasserfreien essigsauren Baryt etwas zu hoch, für ein Aequivalent Krystallwasser enthaltenden indessen zu niedrig. Die gröſsere Menge des Kohlenstoffs ist aus der färbenden Beimengung erklärlich. Um den Grund für den zu hohen Wassergehalt zu finden, trockneten wir durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten und gepulverten essigsauren Baryt unter der Luftpumpe, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Im Luftbade einer Temperatur von 100° ausgesetzt, verlor er noch ein wenig Wasser.

Nach dieser Erfahrung konnten wir unser Barytsalz nicht sogleich nach dem Austrocknen im Vacuo analysiren. Als die Gewichtsabnahme daher kaum noch merklich war, brachten wir es in ein Luftbad von 100 — 110° Temperatur. Es zeigte sich auch hier ein sehr geringer Wasserverlust. Eine Gewichtsvermehrung fand nicht statt. Bei einer Oxydation der Säure hätte sie wahrnehmbar seyn müssen, wenn diese nach der Formel $\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ zu-

sammengesetzt gewesen wäre. Die vollkommen trockne Substanz wurde nun zu zwei Elementaranalysen und einer Barytbestimmung benutzt.

III. 0,2476 Grm. Barytsalz gaben 0,1902 Grm. kohlensauren Baryt = 0,14773 Grm. oder 59,67 Proc. Baryterde; ferner 0,1689 Grm. Kohlensäure inclusive der in dem kohlensauren Baryt enthaltenen = 0,04606 Grm. Kohlenstoff = 18,60 Proc., und 0,0528 Grm. Wasser = 0,00587 Grm. Wasserstoff = 2,37 Proc.

IV. 0,1237 Grm. Substanz gaben 0,0951 Grm. kohlensauren Baryt oder 0,07386 Grm. Baryt = 59,71 Proc.; in Summa 0,0853 Grm. Kohlensäure = 0,02326 Grm. Kohlenstoff oder 18,81 Proc.; und 0,0293 Grm. Wasser = 0,00326 Grm. Wasserstoff oder 2,63 Proc.

V. 0,0984 Grm. Substanz hinterliefsen bei Luftzutritt geglüht 0,0763 Grm. kohlensauren Baryt = 0,05926 Grm. Baryt oder 60,22 Proc.

Die analytischen Ergebnisse stellen sich demnach, übersichtlich geordnet, gegen die nach den verschiedenen Formeln berechneten Werthe folgendermafsen:

1. Silbersalz.

	Gefunden.		Berechnet nach der Formel:		
	I.	II.	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O\\ \end{matrix}\right\}O_2$
Silber in 100 Th.	64,57	64,60	64,67	64,29	67,92

2. Barytsalz.

	Gefunden			
	III.	IV.	V.	Mittel
C =	18,60	18,81	—	18,71
H =	2,37	2,63	—	2,50
O =	—	—	—	18,95
BaO =	59,67	59,71	60,22	59,86
				100,00

Berechnet nach der Formel:

	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$
C =	18,82	18,67	20,08
H =	2,35	3,11	2,51
O =	18,83	18,68	13,39
BaO =	60,00	59,54	64,02
	100,00	100,00	100,00

Die für den Kohlenstoff und die Baryterde gefundenen Werthe entsprechen der letzteren Formel durchaus nicht, liegen vielmehr im Ganzen der für den essigsauren Baryt am nächsten, aber der zweiten Formel fast ebenso nahe. Sie fallen sämmtlich noch innerhalb der Fehlergränzen für die nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$ berechneten Zahlen so dafs sie einen endgültigen Entscheid nicht bieten. Nur die für den Wasserstoffgehalt ermittelten Werthe sind für diese letztere Formel bedeutend zu klein. Sie stimmen nur zu der des essigsauren Baryts. Diese eine Thatsache nicht für beweiskräftig genug für die Identität unseres Salzes mit dem essigsauren Baryt haltend, unternahmen wir noch einen quantitativen Versuch, welcher die Frage nicht in Zweifel lassen konnte:

Wenn Aldehyd mit Silberoxyd behandelt in Aldehydsäure übergehen soll, so mufs auf ein Aequivalent Silberoxyd, welches sich mit der Säure vereinigt, ein Aequivalent metallisches Silber ausgeschieden werden:

$$C_4H_4O_2 + 2\,AgO = C_4H_4O_3,\ AgO + Ag.$$

Entsteht dagegen Essigsäure, so wird nothwendig doppelt so viel Silber reducirt werden müssen, als in das Salz eintritt:

$$C_4H_4O_2 + 3\,AgO = C_4H_3O_3,\ AgO + 2\,Ag + HO.$$

Um völlig sicher zu gehen, untersuchten wir zunächst das uns zu Gebote stehende Silberoxyd auf seinen Gehalt an Silber: Durch längeres Aufbewahren, wobei es hin und wieder dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt war, konnte es zum Thei lreducirt seyn. Ein Theil der gut durcheinander

gemischten Masse wurde zunächst bis zu völliger Erschöpfung mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der geringe Rückstand ausgewaschen und mit Salpetersäure in der Wärme behandelt. Das metallische Silber löste sich unter Entwickelung rother Dämpfe auf, während etwas Chlorsilber, welches ursprünglich schon vorhanden war, ungelöst blieb. Die abfiltrirte Lösung des salpetersauren Silberoxydes gab gegen 2,3357 Grm. des untersuchten Silberoxydes 0,0110 Grm. Chlorsilber = 0,00828 Grm. Silber, oder 0,35 Proc.

Es wurden darauf 6 Grm. dieses Silberoxydes mit dem aus 12 Grm. Aldehydammoniak auf die oben beschriebene Weise gewonnenen, verdünnten Aldehyd (nach der Rechnung 8,65 Grm. Aldehyd, gegen das angewandte Silberoxyd nahezu vier Aequivalente) ganz wie früher behandelt. Das Silbersalz wurde vollständig gelöst, durch Filtration von dem Rückstande getrennt, dieser gut ausgewaschen, das Waschwasser mit der ursprünglichen Lösung vereinigt und das Silber als Chlorsilber niedergeschlagen. Die Menge desselben betrug 1,9608 Grm., es waren also 1,5850 Grm. Silberoxyd mit der Säure vereinigt gewesen. Der Rückstand war ein Gemenge von unzersetztem Silberoxyd, reducirtem Silber und etwas Chlorsilber. Das Oxyd wurde durch Schwefelsäure möglichst vollständig entfernt und darauf durch Salpetersäure das Metall gelöst. Die filtrirte, alles salpetersaure Silberoxyd enthaltende Flüssigkeit gab 4,1689 Grm. Chlorsilber = 3,1382 Grm. metallisches Silber. Von dieser Zahl sind die 0,35 Proc. ursprünglich vorhandenen metallischen Silbers = 0,0210 Grm. (von 6 Grm. Substanz) abzuziehen, es sind also 3,1172 Grm. Silber durch Reduction von 3,3481 Grm. Silberoxyd gebildet worden. Die Menge des gelösten Silberoxydes steht also zu der des reducirten in dem Verhältnifs von 1 : 2,1. Der geringe Ueberschufs des reducirten Silberoxydes rührt jedenfalls davon her, dafs ein Theil des nicht zersetzten von dem Metall so umschlossen worden ist, dafs er der verdünnten Schwefelsäure unzugänglich war.

Das Ergebnifs des letztbeschriebenen Versuches zusam-

men mit den weiter oben gegebenen analytischen Resultaten und dem Verhalten des Silber- und Barytsalzes, namentlich der Unfähigkeit der letzteren nach Entfernung allen überschüssigen Aldehyds, Silberoxyd zu reduciren, macht es nun vollständig gewifs, dafs die Aldehydsäure Liebig's *nicht* existirt, dafs vielmehr durch Oxydation des Aldehyds vermittelst Silberoxyd in jedem Falle sógleich Essigsäure gebildet wird. Die Typentheorie und das Gesetz der paaren Aequivalentzahlen werden daher nicht mehr durch das Vorhandenseyn der nicht zu ihnen stimmenden Aldehydsäure in Frage gestellt.

VI. *Ueber ein neues Vorkommen des Anorthits in dem Gestein des Konchekowskoi Kamen im Ural; von Dr. Julius Potyka.*

Das Gestein des Konchekowskoi Kamen besteht aus einem Gemenge von schwarzer, grobkörniger Hornblende mit einem weifsen durschscheinenden feldspathartigen Mineral, das, wenn es auch gewöhnlich nur mit kleineren körnigen Zusammensetzungsstücken als die Hornblende vorkommt, doch auf der einen Spaltungsfläche eine Streifung parallel der Kante mit der zweiten Spaltungsfläche deutlich erkennen läfst; es war daher zu vermuthen, dafs dieser Gemengtheil Oligoklas und das Gestein Diorit wäre. Allein seine leichtere Zersetzbarkeit durch Säure hatte Prof. G. Rose schon überzeugt, dafs es davon verschieden sey. Läfst man ein Stück des Gesteins längere Zeit mit Salzsäure übergossen stehen, so bilden sich in der dick und gelb gewordenen Flüssigkeit grofse Krystalle von wasserhaltigem Chloraluminium.

Hr. Prof. G. Rose übergab daher mir davon zur Untersuchung. Er hatte von diesem Gesteine sehr grofse

Stücke von Hrn. General Dr. Hofmann erhalten, der sie selbst auf seinen Untersuchungsreisen im Ural gesammelt und Prof. G. Rose zugeschickt hatte.

Zur Analyse wurde der feldspathartige Bestandtheil sorgfältig ausgesucht. Er ist gewöhnlich kleinkörniger als die Hornblende, erscheint doch aber auch zuweilen in gröfseren Individuen, wie umgekehrt die Hornblende nicht immer in über zollgrofsen Individuen zwischen dem feldspathartigen Gemengtheil vorkommt, sondern stellenweise kleiner wird. Eins der mitgeschickten Stücke ist ein ziemlich gleichmäfsiges Gemenge von dem weifsen und schwarzen Gemengtheil.

Das spec. Gew. des feldspathartigen Gemengtheils war in kleinen Stücken 2,731 bei 17°,1 C., des Pulvers 2,7325 bei 16°,8 C. im Mittel aus zwei Bestimmungen. Im Glasrohre erhitzt giebt er kein Wasser und verändert sich dabei durchaus nicht.

Vor dem Löthrohr ist er in Splittern fast unschmelzbar. Von Salzsäure wird er nicht vollkommen zersetzt ohne Bildung von Kieselgallerte.

Die Analyse selbst wurde behufs Bestimmung der Alkalien nach der von Smith [1]) angegebenen Methode ausgeführt.

Smith wendet dieselbe nur an, um aus der aufgeschlossenen Masse die Alkalien auszuziehen und zu bestimmen.

Das geschlämmte und bei 110° C. getrocknete Mineral wurde nach dem Verhältnifs von 1 Th. Mineral zu 5 Th. kohlensaurem Kalk und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Th. Salmiak mit 15 Grm. chemisch reinen kohlensauren Kalks und 2 Grm. Salmiaks in einem Platintiegel innig gemengt und das Gemenge durch 35 Minuten der dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt. Es entwickelte sich im Anfange viel Ammoniak; das Gemenge sinterte sehr zusammen und bildete nach dem Erkalten einen zusammenhängenden Kuchen, welcher nur an den Rändern geschmolzen war und sich vom Boden des Tiegels sehr

1) Erdmann's Journal für prakt. Chemie Bd. 60, Heft 4.

leicht und vollkommen ablöste. Er wurde in warmem Wasser aufgeweicht und durch Salzsäure zersetzt.

Die Bestimmung der Kieselsäure geschah auf gewöhnliche Weise. Sie wurde zur Untersuchung auf Reinheit durch Erhitzen mit saurem Fluorammonium verflüchtigt, wobei ein geringer Rückstand von Thonerde hinterblieb. Die Auflösung in Salzsäure des durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlags hinterliefs nach dem Abdampfen und wieder Auflösen einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Eisenoxyd und Thonerde wurden durch Weinsteinsäure und Schwefelammonium getrennt. Nach Entfernung des Kalkes und der Ammoniaksalze wurden die Magnesia und Alkalien durch Glühen mit Quecksilberoxyd und letztere auf übliche Weise durch Platinchlorid getrennt.

Die Methode von Smith ist eine zur Analyse alkalihaltiger Silicate sehr geeignete, da ein vollkommenes Aufschliefsen derselben gewifs zu erwarten ist. Sie verdient vor dem Aufschliefsen mit Fluorwasserstoffsäure insofern den Vorzug, als die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle umgangen wird. Die Bestimmung des Kalks mufs allerdings durch eine zweite Analyse ermittelt werden. Die Hitze, welche zum Aufschliefsen des Minerals erforderlich ist, ist eine so geringe, dafs eine Verflüchtigung von alkalischen Chlormetallen nicht zu befürchten ist.

Die Wirkung dieses basischen Chlorcalciums mufs eine sehr energische seyn, da selbst Zirkon, von Buncombe County, North Carolina, welcher durch sehr starke Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen wurde, nach Behandlung mit dem Gemenge von Kalk und Salmiak vollkommen zersetzt war. Eine Analyse desselben nach dieser Methode ausgeführt, ergab seine bekannte Zusammensetzung.

Zu gleicher Zeit stellte ich auch Versuche mit der von Deville[1]) angegebenen Methode an. Nach dieser wird das Silicat mit einer gewogenen Menge kohlensauren Kalks, welche mit der Kieselsäure in einem gewissen Verhältnifs stehen mufs, bei starker Weifsgluth zu einem Glase ge-

1) *Annales de chimie et de physique. Troisième Série* 1853 *p* 30.

schmolzen. Von der geschmolzenen und gepulverten Masse wird ein gewogener Theil zur Analyse genommen. Mehrere Versuche haben aber diese Methode als nicht sehr empfehlenswerth gezeigt. Die Hitze eines starken Gasgebläses war niemals zum vollkommenen Schmelzen, ohne welches das Mineral nicht aufgeschlossen ist, hinreichend. Die geschmolzene Masse ist auch, ohne den Platintiegel zu beschädigen, kaum von demselben abzulösen.

Zur Ermittelung der Kalkmenge wurde eine zweite Analyse durch Aufschliefsen des Minerals mit einem Gemenge aus gleichen Aequivalenten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali ausgeführt.

Die aus beiden Analysen erhaltenen Resultate zusammengestellt gaben:

	Mit $\dot{K}\ddot{C}$, $\dot{Na}\ddot{C}$.	$\dot{Ca}\ddot{C}$ u. $NH^4 Cl$.	Mittel.	Sauerstoff.	
Kieselsäure	44,95	45,67	45,31	23,52	
Thonerde	34,37	34,69	34,53	16,14	16,36
Eisenoxyd	0,77	0,66	0,71	0,22	
Kalkerde	16,85	—	16,85	4,79	5,64
Magnesia	—	0,11	0,11	0,04	
Kali	—	0,91	0,91	0,15	
Natron	—	2,59	2,59	0,66	
			101,01		

Es ergiebt sich aus den Sauerstoffmengen die Formel:

$$\dot{Ca}\,\ddot{Si} + \dddot{Al}\,\ddot{Si}$$

Aus dieser Zusammensetzung geht hervor, dafs der feldspathartige Bestandtheil des Gesteins *Anorthit* ist.

Das Pulver wird, wie oben angegeben, durch Salzsäure nicht vollkommen zersetzt. Bei einem Versuche das Mineral durch diese Säure zu zersetzen, wurden 53,13 Proc. Rückstand erhalten, während durch die anderen Analysen im Mittel 45,31 Proc. resultirten. Es löste sich dieser Rückstand in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron nicht vollständig auf, sondern hinterliefs eine beträchtliche Menge ungelösten weifsen Pulvers.

Nach einer Untersuchung dieses Minerals von Robert

H. Scott [1]) soll dasselbe in Salzsäure löslich seyn; er fand folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	46,794	24,2969	
Thonerde	33,166	15,5028	16,4148
Eisenoxyd	3,043	0,9120 [2])	
Kalkerde	15,968	4,5408	4,9632
Magnesia	—	—	
Kali	0,554	0,0939	
Natron	1,281	0,3285	
	100,806		

Die diesen Anorthit begleitende Hornblende ist von Rammelsberg untersucht worden [3]); ihr spec. Gew. ist 3,214. Vor dem Gebläse erleidet sie einen Gewichtsverlust von 1,46 Proc., wobei sie zu einer schwarzen Masse schmilzt.

Ihre Zusammensetzung ist:

Titansäure	1,01
Fluor	0,25
Kieselsäure	44,24
Thonerde	8,85
Eisenoxyd	5,13
Eisenoxydul	11,80
Kalkerde	10,82
Talkerde	13,46
Natron	2,08
Kali	0,24
Glühverlust	0,39
	98,27

1) *Philosoph. Mag. IV. Ser. Vol.* 15, *p.* 158 — 519. Im Auszuge: Chemisches Central-Blatt. 1858. Nr. 36.

2) Scott hat irrthümlich 2,131, d. i. den Gehalt an metallischem Eisen in Rechnung gebracht.

3) Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie. Bd. 103, S. 441.

VII. *Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittlern Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet; von P. Kremers.*

Fortsetzung von Bd. 105, S. 360.

Die Röhre *b*, welche bei dem letzterwähnten Versuche entzwei gebrochen (Bd. 105, S. 373), wurde durch eine andere ersetzt, welche aus derselben Glassorte gezogen war und überdiefs auch nahezu die Dimensionen von jener hatte. Innerhalb der Theilstriche 0 und 400 war dieselbe vollständig cylindrisch und enthielt jeder dieser Theilstriche bei 11° C. an Quecksilber 0,007253 Grm. als Mittel aus den beiden folgenden Beobachtungen:

398,5 Theilstriche	wogen	2,8908 Grm.,	also 1 Theilstrich	= 0,007254
394 »	»	2,8574 »	» » »	= 0,007252

Ueber den Theilstrich 400 hinaus war die Röhre etwas conisch und zwar so, dafs 100 Theilstriche über 400 sich als gleich heraustellten mit 99,5 Theilstrichen unter 400. Dieser kleine Fehler wurde bei der Berechnung der Beobachtungen corrigirt.

Der neue Apparat enthielt bei 11° C. bis zu den Theilstrichen 279,75 (*a*) und 286,5 (*b*) an Quecksilber 170,5330 Grm. Für den Ausdehnungscoëfficienten des Glases wurde der frühere Werth beibehalten.

Es folgt hiernächst wieder eine Zusammenstellung der unmittelbaren Beobachtungen:

Lösungen von Bromstrontium.

1,2059 spec. Gew. = 20,7 Atome Sr Br.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	72,0	9,5	60	284,5	247,0
19,5	122,0	66,5	80	388,0	365,0
40	196,0	148,0	100,2	505,0	505,0

Lösungen von Bromcalcium.

1,7554 spec. Gew. = 127,6 Atome (127,6) [1]) Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	58,0	26,0	60	328,5	315,5
19,5	146,0	120,75	80	420,0	413,5
40	238,5	219,0	99,8	507,0	515,0

1,6153 spec. Gew. = 95,2 Atome Ca Br

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	44,25	35,25	60	318,75	320,25
19,5	133,0	127,0	80	413,0	419,0
40	226,5	224,75	99,3	506,0	514,5

1,5160 spec. Gew. = 76,2 Atome Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	49,25	21,5	60	316,0	302,25
19,5	134,0	110,0	80	411,0	402,75
40	225,0	206,0	99,4	504,5	507,0

1,4018 spec. Gew. = 56,7 Atome Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	33,0	56,0	60	293,5	315,5
19,5	112,0	134,75	80	394,0	414,0
40	200,0	223,0	99,9	505,0	512,0

1,2820 spec. Gew. = 37,8 Atome Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	66,0	35,0	60	301,0	282,0
19,5	131,75	102,75	80	401,0	388,0
40	211,75	188,0	100,1	507,5	510,0

1,1406 spec. Gew. = 17,9 Atome Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	79,0	63,5	60	283,0	274,75
19,5	122,5	109,0	80	390,75	384,75
40	194,0	183,0	99,7	509,0	513,5

1) Die in Klammern befindlichen Zahlen bedeuten die Gewichtstheile des wasserfreien Salzes, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sind und wurden alle diese Lösungen analysirt, wogegen bei den anderen Lösungen der Gehalt an Salzatomen, wie früher, aus den spec. Gewichten abgeleitet wurde.

Lösungen von Bromcadmium.

1,2570 spec. Gew. = 24,3 Atome Cd Br.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	121,5	141,5	19,5	176,0	196,5
—	—	—	—	—	—
19,5	52,75	48,75	80	368,0	366,75
40	136,5	134,5	99,6	509,0	510,0
60	242,0	240,0			

1,4430 spec. Gew. = 44,5 Atome Cd Br.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	47,0	80,25	40	224,0	254,0
19,5	122,5	155,5	60	342,0	366,5
—	—	—	—	—	—
40	131,25	113,0	99,6	510,0	509,0
80	372,0	360,5			

1,6413 spec. Gew. = 68,1 Atome Cd Br.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
19°,5 C.	139,0	131,0	60	369,5	367,75
40	248,5	245,0			
—	—	—	—	—	—
40	107,25	97,5	100,2	503,5	503,5
80	358,25	353,75			

Lösungen von Bromzink.

1,1849 spec. Gew. = 19,9 Atome (22,4) Zn Br.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	74,0	71,25	40	217,25	216,0
19,5	129,0	126,5	60	330,5	331,0
—	—	—	—	—	—
40	102,25	84,75	100,4	503,0	506,5
80	346,5	338,0			

1,3519 spec. Gew. = 41,2 Atome (46,4) Zn Br.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	60,0	56,25	40	258,25	256,75
19,5	146,0	143,5	60	387,0	386,5
—	—	—	—	—	—
60	192,75	193,75	100,7	504,0	509,5
80	337,0	340,0			

1,5276 spec. Gew. = 67,5 Atome (76,0) ZnBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	39,5	46,25	40	264,0	269,25
19,5	141,0	147,0	60	398,0	403,0

60	204,5	198,0	100,4	507,0	512,5
80	350,5	344,5			

1,7082 spec. Gew. = 98,8 Atome (111,2) ZnBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	51,25	63,0	40	288,0	297,0
19,5	160,0	171,0	60	424,5	430,0

60	202,0	210,5	100,4	505,0	509,5
80	346,0	354,25			

1,8525 spec. Gew. = 128,2 Atome (144,4) ZnBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	45,5	52,0	40	287,0	290,75
19,5	158,0	163,0	60	422,0	425,0

60	208,0	209,0	100,0	499,0	502,0
80	349,5	351,0			

2,1027 spec. Gew. = 189,2 Atome (213,0) ZnBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	38,5	43,5	40	284,5	289,0
19,5	154,25	159,25	60	418,25	421,5

60	225,0	222,0	100,2	504,0	506,5
80	363,0	359,0			

Lösungen von Brommagnesium.

1,1561 spec. Gew. = 22,0 Atome (20,2) MgBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	103,25	103,0	60	292,25	291,25
19,5	143,25	143,0	80	393,5	391,0
40	209,0	209,0	100	508,0	510,5

1,2847 spec. Gew. = 42,3 Atome (38,9) Mg Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	101,25	126,25	60	306,0	317,25
19,5	154,25	177,0	80	399,0	403,25
40	225,0	242,75	100,1	502,5	501,5

1,3774 spec. Gew. = 58,6 Atome Mg Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	119,0	144,0	60	324,0	338,0
19,5	176,0	199,25	80	411,5	417,5
40	247,0	266,0	99,5	500,0	506,0

1,4748 spec. Gew. = 76,8 Atome Mg Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	151,0	147,5	60	349,0	345,75
19,5	209,0	206,0	80	427,5	423,75
40	277,0	274,0	99,8	507,0	509,0

1,5826 spec. Gew. = 99,4 Atome (91,5) Mg Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	165,0	169,25	60	357,0	359,75
19,5	223,0	227,0	80	429,0	432,0
40	289,0	292,25	100	505,0	506,5

Lösungen von Jodkalium.

1,6822 spec. Gew. = 81,8 Atome K J

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19,5 C.	81,25	77,0	80	397,5	392,5
40	182,0	177,25	99,8	509,0	513,0
60	287,0	282,0			

1,5144 spec. Gew. = 55,8 Atome K J

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	23,5	29,5	60	316,5	320,5
19,5	109,5	114,5	80	432,5	434,5
40	210,0	214,25			

40	164,0	167,5	100	508,0	510,5

1,3445 spec. Gew. = 33,8 Atome KJ

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	17,0	18,0	60	291,0	290,0
19,5	92,0	92,0	80	408,0	407,0
40	186,0	186,0			

40	160,0	158,0	100,1	509,0	511,0

1,1856 spec. Gew. = 17,0 Atome KJ

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	28,25	21,0	60	264,5	257,0
19,5	82,0	76,5	80	381,0	375,5
40	164,5	157,5	100	512,0	515,0

Lösungen von Jodnatrium.

1,5942 spec. Gew. = 66,6 Atome NaJ

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	38,0	52,0	40	259,0	276,5
19,5	141,0	161,75			

40	135,0	140,0	80	378,5	379,0
60	254,0	257,0	99,8	507,0	506,5

1,4155 spec. Gew. = 43,0 Atome NaJ

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	18,25	26,0	40	224,25	230,0
19,5	114,5	121,0			

40	138,0	141,25	80	377,0	378,0
60	253,25	254,5	100	507,0	512,0

1,2234 spec. Gew. = 21,2 Atome NaJ.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	30,0	40,75	60	301,5	308,0
19,5	100,5	111,0	80	427,0	428,5
40	193,25	203,0			

40	147,5	147,0	99,2	505,0	506,5

1,7603 spec. Gew. = 92,0 Atome NaJ.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	49,25	32,0	40	272,0	260,5
19,5	156,0	141,0			

40	144,25	148,0	80	385,0	390,0
60	263,0	267,0	99,4	507,0	511,5

Die nachfolgende Tabelle enthält die Volumina der Salzlösungen, wie sie sich aus den vorstehenden Angaben berechnen und ist hierbei auch wieder wie früher das Volum bei 19° 5 C. als Einheit angenommen. In dieser Tabelle ist den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Salzatome, welche in den Lösungen neben* 100 *Gewichtstheilen Wasser enthalten ist.*

SrBr

	20,7
0° C.	0,99436
19,5	1,00000
40	1,00799
60	1,01748
80	1,02859
100	1,04122

CaBr

	17,9	37,8	56,7	76,2	95,2	127,6
0° C.	0,99521	0,99308	0,99191	0,99119	0,99085	0,99076
19°5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00752	1,00845	1,00900	1,00949	1,00969	1,00965
60	1,01671	1,01775	1,01845	1,01897	1,01920	1,01909
80	1,02767	1,02813	1,02853	1,02885	1,02896	1,02866
100	1,04016	1,03947	1,03917	1,03908	1,03881	1,03822

CdBr

	24,3	44,5	68,1
0° C.	0,99426	0,99226	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00872	1,01013	1,01122
60	1,01944	1,02172	1,02341
80	1,03216	1,03481	1,03690
100	1,04665	1,04942	1,05157

Zn Br

	19,9	41,2	67,5	98,8	128,2	189,2
0° C.	0,99419	0,99120	0,98980	0,98913	0,98880	0,98842
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00906	1,01132	1,01228	1,01268	1,01281	1,01296
60	1,02052	1,02421	1,02561	1,02608	1,02620	1,02622
80	1,03421	1,03890	1,04042	1,04066	1,04056	1,04016
100	1,05011	1,05526	1,05640	1,05623	1,05573	1,05456

Mg Br

	22,0	42,3	58,6	76,8	99,4
0° C.	0,99564	0,99451	0,99412	0,99394	0,99398
19,5	1,00000	1,00900	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00686	1,00709	1,00714	1,00702	1,00679
60	1,01531	1,01508	1,01480	1,01439	1,01376
80	1,02547	1,02420	1,02332	1,02237	1,02115
100	1,03715	1,03432	1,03249	1,03078	1,02881

K J

	17,0	33,8	55,8	81,8
0° C.	0,99422	0,99231	0,99127	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00843	1,00959	1,01016	1,01022
60	1,01856	1,02017	1,02090	1,02085
80	1,03039	1,03195	1,03247	1,03202
100	1,04388	1,04500	1,04487	1,04376

Na J

	21,2	43,0	66,6	92,0
0° C.	0,99272	0,99030	0,98934	0,98918
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00942	1,01104	1,01169	1,01179
60	1,02021	1,02264	1,02366	1,02382
80	1,03257	1,03514	1,03614	1,03621
100	1,04612	1,04840	1,04917	1,04887

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden mittelst graphischer Interpolation die Volumina abgeleitet, welche die Salzlösungen zeigen, wenn neben je 100 Gewichtstheilen Wasser die den einzelnen Columnen überschriebene, um eine constante Gröfse wachsende Anzahl von Salzatomen

in ihnen enthalten ist, und ist die Einrichtung der folgenden Tabellen ganz die der früheren (Bd. 105, S. 376).

Ca Br

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99492	200	0,99292	116	0,99176	67	0,99109	27	0,99082
	508		708		824		891		918
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	765		853		909		955		970
40	1,00765	88	1,00853	56	1,00909	46	1,00955	15	1,00970
	919		931		946		949		950
60	1,01684	100	1,01784	71	1,01855	49	1,01904	16	1,01920
	1088		1034		1004		985		973
80	1,02772	46	1,02818	41	1,02859	30	1,02889	4	1,02893
	1234		1123		1056		1014		980
100	1,04006	65	1,03941	26	1,03915	12	1,03903	30	1,03873

Sr Br

	20		40		60		30
0° C.	0,99446	196	0,99250	91	0,99159		0,99332
	554		750		841		668
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		1,00000
	794		890		941		849
40	1,00794	96	1,00890	51	1,00941		1,00849
	948		966		975		959
60	1,01742	114	1,01856	60	1,01916		1,01808
	1114		1068		1034		1088
80	1,02856	68	1,02924	26	1,02950		1,02896
	1267		1163		1100		1208
100	1,04123	36	1,04087	37	1,04050		1,04104

Mg Br

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99582	122	0,99460	50	0,99410	17	0,99393	5	0,99398
	418		540		590		607		602
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	682		708		713		700		678
40	1,00682	26	1,00708	5	1,00713	13	1,00700	22	1,00678
	850		804		765		732		697
60	1,01532	20	1,01512	34	1,01478	46	1,01432	57	1,01375
	1030		922		847		788		737
80	1,02562	128	1,02434	109	1,02325	105	1,02220	108	1,02112
	1186		1028		910		829		764
100	1,03748	286	1,03462	227	1,03235	186	1,03049	173	1,02876

Zn Br

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99418	285	0,99133	126	0,99007	59	0,98948	36	0,98912
	582		867		993		1052		1088
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	908		1121		.1214		1248		1268
40	1,00908	213	1,01121	93	1,01214	34	1,01248	20	1,01268
	1146		1286		1324		1338		1341
60	1,02054	353	1,02407	131	1,02538	48	1,02586	23	1,02609
	1370		1466		1484		1472		1458
80	1,03424	449	1,03873	149	1,04022	36	1,04058	9	1,04067
	1589		1635		1615		1582		1555
100	1,05013	495	1,05508	129	1,05637	3	1,05640	18	1,05622

Cd Br

	20		40		60		30
0° C.	0,99481	218	0,99263				0,99359
	519		737				641
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		1,00000
	836		987		1089		918
40	1,00836	151	1,00987	102	1,01089		1,00918
	1053		1138		1208		1095
60	1,01889	236	1,02125	172	1,02297		1,02013
	1254		1306		1332		1288
80	1,03143	288	1,03431	198	1,03629		1,03301
	1448		1456		1470		1450
100	1,04591	296	1,04887	212	1,05099		1,04751

Na J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99294	240	0,99054	106	0,98948	28	0,98920	2	0,98918
	706		946		1052		1080		1082
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	928		1088		1160		1176		1180
40	1,00928	160	1,01088	72	1,01160	16	1,01176	4	1,01180
	1072		1152		1186		1204		1200
60	1,02000	240	1,02240	106	1,02346	34	1,02380	0	1,02380
	1234		1248		1254		1244		1234
80	1,03234	254	1,03488	112	1,03600	24	1,03624	10	1,03614
	1360		1330		1310		1286		1250
100	1,04594	224	1,04818	92	1,04910	0	1,04910	46	1,04864

KJ

	20		40		60		80		30
0° C.	0,99378	190	0,99188	66	0,99122				0,99262
	622		812		878				738
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		1,00000
	870		982		1020		1022		940
40	1,00870	112	1,00982	38	1,01020	2	1,01022		1,00940
	1022		1066		1076		1068		1048
60	1,01892	156	1,02048	48	1,02096	6	1,02090		1,01988
	1186		1172		1150		1118		1180
80	1,03078	142	1,03220	26	1,03246	38	1,03208		1,03168
	1336		1288		1230		1178		1314
100	1,04414	94	1,04508	32	1,04476	90	1,04386		1,04482

Die Schlufsfolgerungen, wohin die vorstehenden Tabellen führen, sind wesentlich die bereits früher hervorgehobenen und mag daher hier auf jene verwiesen werden (Bd. 105, S. 380).

Aus den Werthen der vorstehenden Tabelle berechnen sich die Volumina, welche die Salzlösungen bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen, *wenn bei jeder dieser Temperaturen das Volum des lösenden Wassers als* 100 *angenommen wird*, wie folgt:

20 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li Br	Na Br	K Br
0° C.	105,33	104,72	107,08
19,5	105,58	105,22	107,50
40	105,63 —	105,47	107,70
60	105,56	105,56 —	107,74 —
80	105,41	105,53	107,67
100	105,18	105,42	107,53

	Mg Br	Zn Br	Cd Br
0° C.	103,34	102,83	104,35
19,5	103,62	103,28	104,74
40	103,69 —	103,58	104,97
60	103,62	103,81	105,11
80	103,46	103,98	105,17
100	103,22	104,13	105,18

	Ca Br	Sr Br	Ba Br
0° C.	103,41	103,58	104,64
19,5	103,78	104,00	105,10
40	103,94 —	104,19	105,31
60	103,93	104,21 —	105,35 —
80	103,83	104,13	105,28
100	103,64	103,97	105,13

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst [1]).

	Mg Br	Zn Br	Cd Br
0° C.	105,22	104,91	106,77
19,5	105,58	105,54	107,30
40	105,67 —	105,97	107,63
60	105,57	106,29	107,81
80	105,35	106,54	107,90
100	105,02	106,71	107,92

	Ca Br	Sr Br	Ba Br
0° C.	105,34	105,63	107,21
19,5	105,84	106,18	107,80
40	106,05	106,43	108,08
60	106,06 —	106,47 —	108,14 —
80	105,92	106,36	108,05
100	105,66	106,13	107,84

1) Es folgen hiernächst die Volumina, welche die Lösungen von dem Concentrationsgrade 30 Atome bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen und welche in der vorangehenden Tabelle wegen Mangel an Raum nicht angeführt werden konnten.

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Ca Br	Mg Br	Zn Br	Na J
0° C.	0,99377	0,99509	0,99255	0,99156
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00814	1,00698	1,01023	1,01020
60	1,01740	1,01524	1,02256	1,02142
80	1,02796	1,02495	1,03700	1,03382
100	1,03969	1,03597	1,05310	1,04726

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	MgBr	ZnBr	CdBr
0° C.	107,22	107,22	109,27
19,5	107,64	108,00	109,92
40	107,74 —	108,55	110,33
60	107,62	108,93	110,56
80	107,34	109,21	110,68
100	106,93	109,41	110,70

	CaBr	SrBr	BaBr
0° C.	107,35	107,83	109,91
19,5	107,96	108,48	110,62
40	108,22	108,78	110,96
60	108,23 —	108,83 —	111,04 —
80	108,06	108,69	110,93
100	107,74	108,41	110,67

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	MgBr	ZnBr	CdBr
0° C.	111,48	112,24	
19,5	111,98	113,20	115,22
40	112,09 —	113,88	115,77
60	111,92	114,32	116,09
80	111,55	114,63	116,24
100	111,00	114,82	116,27

	CaBr	SrBr	BaBr
0° C.	111,68	112,41	115,59
19,5	112,44	113,20	116,46
40	112,77	113,57	116,90
60	112,80 —	113,63 —	117,00 —
80	112,59	113,45	116,86
100	112,19	113,09	116,52

80 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	MgBr	ZnBr	CdBr
0° C.	115,92	117,43	
19,5	116,46	118,50	
40	116,56 —	119,25	
60	116,34	119,73	
80	115,89	120,04	
100	115,23	120,19	

100 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Br	Zn Br	Cd Br
0° C.	120,55	122,83	
19,5	121,10	124,00	
40	121,18 —	124,81	
60	120,91	125,31	
80	120,38	125,62	
100	119,62	125,75	

Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	80 Ca Br	100 Cs Br	100 Li Br
0° C.	116,23	121,06	127,95
19,5	117,10	122,00	128,60
40	117,50	122,43	128,75 —
60	117,53 —	122,47 —	128,53
80	117,29	122,20	128,05
100	116,82	121,67	127,35

20 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li J	Na J	K J
0° C.		106,76	108,92
19,5		107,36	109,44
40		107,70	109,72
60		107,85	109,83 —
80		107,89 —	109,82
100		107,82	109,72

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li J	Na J	K J
0° C.		110,33	113,58
19,5		111,10	114,26
40		111,55	114,63
60		111,77	114,77 —
80		111,81 —	114,75
100		111,71	114,62

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	LiJ	NaJ	KJ
0° C.		113,98	118,37
19,5		114,90	119,16
40		115,44	119,60
60		115,70	119,76 —
80		115,76 —	119,74
100		115,64	119,57

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	LiJ	NaJ	KJ
0° C.		121,61	128,24
19,5		122,72	129,18
40		123,39	129,70
60		123,70	129,90 —
80		123,77 —	129,84
100		123,61	129,58

Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	80 NaJ	80 KJ	100 NaJ
0° C.	129,36		137,18
19,5	130,58	139,24	138,48
40	131,31	139,81	139,26
60	131,67	140,00 —	139,64
80	131,73 —	139,90	139,68 —
100	131,53	139,55	139,43

Was früher hinsichtlich der Lage des gröfsten Volums bei den Chlorüren beobachtet wurde, gilt also auch, den vorstehenden Zahlen zufolge, von den entsprechenden Bromüren und, wenn man diese mit jenen vergleicht, so liegt das Maximum bei beiden entweder bei einer nahezu gleichen, oder es liegt bei den Chlorüren bei einer niedrigeren Temperatur als bei den entsprechenden Bromüren.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnet sich die Modification des mittleren Volums $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ für die verschiedenen Temperaturen wie folgt:

	$h=\left(\frac{Li+K}{2}\right)Br$ $m=\underline{Na}\,Br$	$h=\left(\frac{Mg+Cd}{2}\right)Br$ $m=\underline{Zn}\,Br$	$h=\left(\frac{Ca+Ba}{2}\right)Br$ $m=\underline{Sr}\,Br$	
0° C.	+ 0,0140	+ 0,0098	+ 0,0043	(20) [1])
19,5	124	86	42	
40	112	72	42	
60	102	53	41	
80	95	32	41	
100	88	7	40	
0° C.	+ 0,0194	+ 0,0102	+ 0,0061	(30)
19,5	175	85	60	
40	158	64	59	
60	145	37	59	
80	136	8	58	
100	127	— 0,0023	58	
0° C.		+ 0,0095	+ 0,0074	(40)
19,5	+ 0,0219	72	74	
40	200	44	74	
60	184	15	73	
80	172	— 0,0018	74	
100	162	55	73	
0° C.			+ 0,0108	(60)
19,5		+ 0,0035	109	
40		4	110	
60		— 0,0028	111	
80		65	111	
100		104	111	

Wie bei den entsprechenden Chlorüren, so vermindert sich also auch hier wieder die Modification des mittleren Volums bei allen drei Triaden, wenn die Temperatur gesteigert wird, und entspricht auch die so verschiedene Abnahme dieser Modification genau wieder der bei den Chlorüren beobach-

1) Die in Klammern befindlichen Zahlen bezeichnen den Concentrationsgrad der Salzlösungen, die Anzahl der Atome also, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sind.

teten. Es ist indefs nicht zu übersehen, dafs in einem der vorstehenden Fälle ein Minimum der Modification erreicht ist, dort nämlich wo $m = \underline{Sr}\,Br$ ist und zwar zwischen den Concentrationsgraden 40 und 60. Bei den entsprechenden Chlorüren, wo also $m = \underline{Sr}\,Cl$ ist, konnte die Modification, der Löslichkeitsverhältnisse wegen, nicht bis zu dem Concentrationsgrade 60 verfolgt werden. Es ist indefs schon aus den Zahlen, welche früher für den Concentrationsgrad 30 beobachtet wurden und mehr noch aus denen, welche weiter unten S. 135 für den Concentrationsgrad 40 sich berechnen, sehr wahrscheinlich, dafs die Modification $\underline{Sr}\,Cl$ entweder schon bei dem Concentrationsgrade 40 oder doch wenigstens ganz in dessen Nähe ebenfalls ein Minimum haben wird.

Vergleicht man nun ferner mit einander die homologen Glieder der drei Triaden, so berechnet sich die Modification des mittleren Volums $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ für die verschiedenen Temperaturen wie folgt:

	$h = \left(\frac{Li + Ca}{2}\right) Br$	$h = \left(\frac{Na + Sr}{2}\right) Br$	$h = \left(\frac{K + Ba}{2}\right) Br$	
	$m = \underline{\underline{Mg}}\,Br$	$m = \underline{\underline{Zn}}\,Br$	$m = \underline{\underline{Cd}}\,Br$	
0° C.	+ 0,0099	+ 0,0127	+ 0,0143	(20)
19,5	101	127	147	
40	104	119	144	
60	107	102	135	
80	111	81	123	
100	114	54	108	
0° C.	+ 0,0140	+ 0,0149	+ 0,0209	(30)
19,5	145	145	211	
40	149	132	204	
60	154	109	193	
80	158	79	177	
100	163	45	156	

0° C.	+ 0,0174	+ 0,0160	
19,5	181	152	+ 0,0273 (40)
40	187	131	264
60	192	108	250
80	198	73	230
100	204	33	205

0° C.	+ 0,0231	+ 0,0164 (60)
19,5	241	154
40	249	132
60	258	103
80	266	66
100	275	23

$$k = \left(\frac{Li + Ca}{2}\right) Br \text{ und } m = \underline{\underline{Mg}}Br$$

0° C.	+ 0,0277 (80)	+ 0,0318 (100)
19,5	290	335
40	304	351
60	315	366
80	326	379
100	336	393

Wie früher die Modification $\underline{\underline{Mg}}Cl$, so ist es auch jetzt wieder die Modification $\underline{\underline{Mg}}Br$, welche durch das ganze Temperaturintervall 0 bis 100° hindurch mit steigender Temperatur gleichfalls zunimmt. Die beiden anderen Modificationen $\underline{\underline{Zn}}Br$ und $\underline{\underline{Cd}}Br$ dagegen erreichen am Anfange des besagten Temperaturintervalls ein positives Maximum und nehmen bei steigender Temperatur wieder ab, verhalten sich hier also wieder gerade so, wie die entsprechenden Modificationen $\underline{\underline{Zn}}Cl$ und $\underline{\underline{Cd}}Cl$ in dem ganzen Intervall 0 bis 100°. Indem also das Atom Cl durch Br substituirt wird, werden die Maxima der Modification etwas verschoben und zwar, soweit man wenigstens bisher schliefsen kann, gleichmäfsig, sie liegen bei höheren Temperaturen. Die Maxima der Modification werden überdiefs auch noch verschoben durch Aenderungen der Concentration, wie es die Modifi-

cationen $\underline{\underline{Zn}}Br$ und $\underline{\underline{Cd}}Br$ der vorstehenden Tabelle deutlich zeigen.

Wenn man nun noch die beiden Salzatome NaJ und KJ in Betracht zieht, so berechnet sich die Modification des mittleren Volums $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ für die verschiedenen Temperaturen wie folgt:

	$h = Na\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$ $m = Na\underline{Br}$	$h = K\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$ $m = K\underline{Br}$
0° C.	+ 0,0033	
19,5	34	+ 0,0019 (20)
40	36	20
60	37	22
80	39	24
100	40	26
0° C.	+ 0,0050	
19,5	46	+ 0,0023 (30)
40	47	26
60	50	28
80	52	30
100	54	32
0° C.		
19,5	+ 0,0057	+ 0,0030 (40)
40	58	34
60	60	35
80	64	38
100	67	41

Den vorstehenden Zahlen zufolge zeigt auch die Modification $Na\underline{Br}$ in der Nähe von 0° ein positives Minimum, welches auch wieder je nach dem Concentrationsgrade bei etwas verschiedenen Temperaturen liegt. Es ist weiter aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich, dafs die regelmäfsige Aufeinanderfolge der Volumscurven, wie sie früher für 19°,5 C. dargestellt wurde, bei höheren Temperaturen auch

wieder nicht nur nicht gestört wird, sondern dafs, wie früher das Mittelglied ZnCl, so auch jetzt wieder das entsprechende Mittelglied ZnBr zwischen seine beiden homologen Seitenglieder NaBr und SrBr in höheren Temperaturen schon bei niedern Concentrationsgraden tritt.

Um nun leicht übersehen zu können, welche Aenderungen die Modification des mittlern Volums einerseits durch Aenderungen der Concentration, andererseits durch Aenderungen der Temperatur erleidet, wäre für jeden der Concentrationsgrade 20, 40, 60, 80 und 100 Atome eine besondere Figur zu entwerfen, welche die jedesmaligen durch die Aenderungen der Temperatur verursachten Aenderungen der Modification darstellt. Diese fünf Figuren werde ich erst dem Schlusse der ganzen Versuchsreihe beigeben und begnüge mich hier damit, einstweilen nur eine derselben mitzutheilen, nämlich die für den Concentrationsgrad 40. In dieser Fig. 19 Taf. II sind die Temperaturen durch Abscissen und die diesen entsprechenden Modificationen durch Ordinaten dargestellt. Die einzelnen Curven sind bezeichnet blofs durch das aus der Vereinigung der halbirten Seitenglieder resultirende Mittelglied [1]).

1) Es folgen hiernächst noch die Aenderungen des Volums, welche die Lösung von 40 Atomen BaCl durch Aenderungen der Temperatur erleidet und die daraus berechneten relativen Volumina, Zahlen, welche bisher noch nicht angeführt wurden, weil der Concentrationsgrad von 40 Atomen etwas aufserhalb der Beobachtungsgränzen liegt, die aber doch wohl noch ebenso zuverlässig sind, wie die andern, und daher der Vollständigkeit wegen hier nachgetragen werden.

40 Atome BaCl

19°,5 C.	1,00000	106,58
40	1,00868	106,85
60	1,01825	106,89 —
80	1,02868	106,73
100	1,04030	106,46

Aus den vorstehenden und frühern Zahlen berechnen sich für die beiden Modificationen SrCl und CdCl die folgenden Werthe:

Es wird in dieser Figur sogleich auffallen, dafs die Curven der Bromüre immer ziemlich parallel neben denen der entsprechenden Chlorüre verlaufen, wohingegen die anderen Curven öfters Kreuzungspunkte beobachten lassen. Von wesentlichen Kreuzungspunkten finden sich in der Figur selbst oder dicht an ihren Gränzen im Ganzen fünf und ist hierbei nicht zu übersehen, dafs der Kreuzungspunkt je zweier Bromüre immer rechts von dem entsprechenden Kreuzungspunkte der entsprechenden Chlorüre liegt. In dieser Hinsicht können hervorgehoben werden die beiden in der Figur näher bezeichneten Kreuzungspunkte (Mg Cd) Cl und (Mg Cd) Br; ferner die beiden Kreuzungspunkte (Zn Sr) Cl und (Zn Sr) Br; ferner die beiden Kreuzungspunkte (Mg Zn) Cl und (Mg Zn) Br und könnten endlich auch noch genannt werden die beiden Kreuzungspunkte (Zn Sr) Cl und (Zn Sr) Br. Alle genannten Kreuzungspunkte sind der Art, dafs sie die Gränztemperaturen bezeichnen, oberhalb welcher für den Concentrationsgrad 40 der Fall eintritt, dafs von den folgenden achtzehn Modificationen (Bd. 104, S. 146 und Bd. 105, S. 394)

	40 Sr Cl und	40 Cd Cl
19°,5 C.	+ 0,0037	+ 0,0245
40	36	235
60	37	217
80	37	191
100	37	162

Es folgen hiernächst ferner noch die Werthe der beiden Modificationen Mg Cl und Zn Cl für den Concentrationsgrad von ebenfalls 40 Atomen, wie sie aus den bereits früher angeführten Zahlen sich berechnen:

	40 Mg Cl und	40 Zn Cl
0° C.	+ 0,0196	
19,5	202	+ 0,0095
40	207	69
60	213	37
80	219	− 0,0001
100	225	41

Na J	Na Br	Na Cl	<	Mg J	Mg Br	Mg Cl
Zn J	Zn Br	Zn Cl	V -I- V	Zn J	Zn Br	Zn Cl
Sr J	Sr Br	Sr Cl	<	Cd J	Cd Br	Cd Cl

alle bisher untersuchten (12) sich durch das zwischenliegende einfache Schema darstellen lassen, in welchem die feine horizontale Linie die drei kleinsten Werthe bezeichnet, die in den verticalen Columnen auf die Mitte fallen, die grobe verticale Linie dagegen die drei gröſsten Werthe, die in den horizontalen Columnen auf die Mitte fallen, in welchem endlich die Zeichen

kleiner < gröſser

angeben, wie sich die Seitenwerthe der verticalen oder die der horizontalen Columnen zu einander verhalten. Oberhalb 100°, bei welcher Temperatur der letzte der genannten Kreuzungspunkte liegt, gilt also, bis auf eine einzige Ausnahme, das vorstehende Schema für beide nebenstehende ganz allgemein. Soll die erwähnte Ausnahme verschwinden, so müssen oberhalb 100° die Curven Mg Cl und Mg Br sich kreuzen. Wie früher hervorgehoben wurde, ersetzen sich gesteigerte Temperatur und gesteigerte Concentration gegenseitig, allein bei dem Concentrationsgrade 100 und der Temperatur 100° C., ist der Kreuzungspunkt der Curven Mg Cl und Mg Br noch lange nicht erreicht. Dieser so weit nach rechts verschobene Kreuzungspunkt ist jedenfalls merkwürdig, da er zwei Curven betrifft, welche sich von den andern insofern wesentlich unterscheiden, als sie von der Abscissenaxe ablaufen, während letztere entweder dieser parallel oder ihr zulaufen. Wenn man annimmt, daſs die Lage der Maxima und Minima der Modification bei den entsprechenden Chlorüren und Bromüren eine ähnliche ist, wie sie so eben für die entsprechenden Kreuzungspunkte hervorgehoben wurde, so daſs also die der letzteren rechts von denen der erstern liegen, wie etwa die beistehende

Figur veranschaulicht, so möchte sich die besprochene Aus-



nahme wohl in genügender Weise erklären. Für diese Erklärungsweise spricht schon der Umstand, dafs bei einzelnen Bromüren Maxima (ZnBr. und CdBr) der Modification bei Temperaturen erscheinen, bei welchen die entsprechenden Chlorüre schon eine Abnahme der Modification zeigen.

Es verdient hier auch noch hervorgehoben zu werden, dafs Fig. 19 Taf. II noch ein zweites Curvenpaar aufzuweisen hat, welches ebenfalls von der Abscissenaxe abläuft und in welchem die Aufeinanderfolge der Curven insofern mit der des andern Curvenpaares übereinstimmt, als in beiden die Curven der leichtern Atome MgCl und NaBr über denen der schwerern Atome MgBr und KBr verlaufen; so dafs also bisheran noch allgemein bei Curven, welche mit der Abscissenaxe parallel oder ihr zulaufen, die Curve des schwereren Atoms von der Abscissenaxe am weitesten absteht, bei Curven dagegen, welche von der Abscissenaxe ablaufen, die des leichtern Atoms, wie es durch die vorstehende Zeichnung veranschaulicht wird.

Um nun zu dem letzten Punkte der frühern Abhandlung überzugehen, den Curven des arithmetischen Mittels nämlich, so lassen sich aus den bereits vorliegenden Zahlen deren vier construiren. Ihr Verlauf, sowie ihre relative Lage sind in Fig. 20 Taf. II dargestellt, woselbst die Temperaturen durch Abscissen, und die Concentrationsgrade, bei welchen für diese Temperaturen die Modification Null ist, durch Ordinaten ausgedrückt sind; eine Figur, welche ebensowohl durch den Parallelismus der Curven entsprechender Chlorüre und Bromüre bemerkenswerth ist, als auch dadurch, dafs ein und dasselbe Chlorzink (ZnCl und ZnCl) oder ein und dasselbe Bromzink (ZnBr und

$\underline{\underline{Zn}}$Br) zwei so sehr verschiedene Curven des arithmetischen Mittels darbieten, je nachdem das Mittelglied Zn aus den Seitengliedern Mg und Cd oder aus den homologen Gliedern Na und Sr entstanden ist.

Die Curven des arithmetischen Mittels verdienen insofern wohl ganz besonders hervorgehoben zu werden, als es doch ein weit verbreitetes Naturgesetz ist, dafs chemische Verbindungen um so leichter getrennt werden können, je weniger innig dieselben sind, mit anderen Worten, je weniger deren physikalische Eigenschaften sich von denen unterscheiden, welche sich als Mittel aus denen der Componenten berechnen. Sollte es je gelingen, ein Mittelglied in seine beiden Seitenglieder zu zerlegen, so wird diefs jedenfalls am ehesten bei einer Temperatur geschehen, bei welcher zunächst die Modification des mittleren Atomgewichts Null ist (Bd. 104, S. 153) und sind es alsdann weiter gerade die Curven des arithmetischen Mittels, welche Aufschlufs geben können über eine Menge verschiedener Umstände, deren Zusammentreffen die Zersetzung des Mittelgliedes begünstigen kann. Wüfste man z. B., dafs die Modification des mittleren Atomgewichts $\underline{Zn}$, welche bei gewöhnlicher Temperatur + 0,041 beträgt, dafs diese mit abnehmender Temperatur ebenfalls abnimmt, so würde man aus den Curven der Figur 20 entnehmen können, dafs das Mittelglied $\underline{Zn}$, mit Cl oder Br verbunden, bei dieser niederen Temperatur um so leichter in seine beiden Seitenglieder zerfallen wird, je geringer die Wassermenge, mit welcher das Salz verbunden ist und wäre die nächste Aufgabe alsdann die, zu entscheiden, ob die für andere physikalische Eigenschaften construirten Curven des arithmetischen Mittels ebenfalls zu demselben Resultate führen.

Es giebt bekanntlich Fälle, wo die Modification des mittleren Atomgewichts bei weitem kleiner ist als die vorgenannte und gewinnen solche Fälle um so mehr an Interesse, je mehr die Modification sich dem Werthe Null nähert, da es jedenfalls schwer seyn wird, über die Aenderungen, wel-

che die Modification des mittleren Atomgewichts durch Aenderungen der Temperatur erleidet, experimentell etwas festzustellen. Die Modification $\underline{Sr}$ ist bei gewöhnlicher Temperatur nur + 0,010, die Modification $\underline{Na}$ nur — 0,007. Von allen Fällen, wo erstlich die Atomgewichte hinreichend festgestellt sind und wo ferner auch wohl nicht zu bezweifeln ist, dafs die Atome wirklich eine Triade bilden, ist die Modification des mittleren Atomgewichts bisher noch am kleinsten da, wo $\frac{Hg+Ag}{2}$ sich zu *Pb* verbinden, sie beträgt nämlich nur + 0,003.

Was für die Zerlegung der Mittelglieder die Curven des arithmetischen Mittels sind, eben das sind für die Wiedervereinigung der Seitenglieder die jenen ganz entsprechend construirten Curven der Maxima der Modification. Die Curven der Maxima, welche bisher innerhalb der Beobachtungsgränzen oder dicht dabei gefunden wurden, sind $\underline{\underline{Zn\,Br}}$, $Cd\,Br$ und wahrscheinlich auch $\underline{\underline{Cd\,Cl}}$. Die erste dieser Curven befindet sich auch unter denen des arithmetischen Mittels.

Neben der vorliegenden ist nun noch eine andere ihr ganz genau entsprechende Versuchsreihe anzustellen, wo nämlich die in Betracht gezogenen Seitenglieder die früheren sind, die früheren Mittelglieder dagegen durch andere ersetzt werden, nämlich durch die halbirte Atomenmenge der Seitenglieder. Es unterscheiden sich alsdann in der Formel $\frac{h-m}{h}$ die Gröfsen h und m nur insoweit, als h die Intensitäten der physikalischen Eigenschaften vor der Vermischung, m dagegen dieselben nach der Vermischung der beiden Seitenglieder bezeichnen. Die in dieser Weise erhaltenen Curven des arithmetischen Mittels und der Maxima der Modification werden sich hin und wieder den entsprechenden frühern nähern und somit auch wieder Verhältnisse andeuten, welche einer Zerlegung der Mittelglieder und einer Wiedervereinigung der Seitenglieder nur günstig seyn können.

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung wurden auch bereits einzelne Versuche angestellt, um Aufschlufs zu er-

langen über die Gröfse der Fehlerquelle, welche dadurch verursacht wird, dafs einzelne Salzlösungen, wie namentlich die der Magnesia- und Zinksalze, basische Salze in mehr oder weniger merklicher Menge aufzulösen vermögen, eine Fehlerquelle welche die Darstellungsweise der Salzlösungen mit sich bringt und welche durch blofses Umkrystallisiren wohl nur schwerlich und vielleicht nur durch Analysiren und Absättigen gänzlich zu beseitigen seyn möchte [1]). In den Lösungen wurde der Gehalt an Chlor und Brom aus dem Gewichte des mittelst Silbersolution präcipitirten und geschmolzenen Chlor- und Bromsilbers berechnet. Das Magnesium und das Zink wurden als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und als kohlensaures Zinkoxyd präcipitirt und wurden dabei die gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln angewandt. Die in dieser Weise gewonnenen Resultate sind nun folgende:

Die Lösung von Chlormagnesium, welche bei den Ausdehnungsversuchen der frühern Abhandlung als Ausgangspunkt diente, nämlich die von 33,4 Atomen, enthält neben 100 Atomen Chlor 103,7 Atome Magnesium. Die drei andern, durch langsames Eindampfen der vorstehenden dargestellten Lösungen, miteinander vermischt, ergaben neben 100 Atomen Chlor 104,1 Atome Magnesium. Das Mittel ist 100 Atome Chlor neben 103,9 Atomen Magnesium.

Die Lösung von Brommagnesium, welche bei den Versuchen der vorliegenden Abhandlung als Ausgangspunkt diente, ergab neben 100 Atomen Brom 107,0 Atome Magnesium. Die am meisten concentrirte Lösung dagegen ergab neben 100 Atomen Brom nur 106,0 Atome Magnesium. Das Mittel ist 100 Atome Brom neben 106,5 Atome Magnesium.

Die drei ersten der vorstehenden Lösungen von Bromzink enthielten der Reihe nach neben 100 Atomen Brom 104,6 und 101,3 und 103,8 Atome Zink. Das Mittel aus

1) Die letztere Methode wurde deshalb nicht angewandt, weil ich fürchtete, die Lösungen möchten beim Concentriren doch wieder etwas basisch werden.

diesen drei Beobachtungen ist 100 Atome Brom neben 104,2 Atomen Zink.

Behufs der Correctionen müssen nun weiter noch bekannt seyn die Volumina, welche die Lösungen der reinen Säuren bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen. Was ich bisher hinsichtlich der Chlorwasserstoffsäure beobachtet habe, ist hiernächst angegeben.

Lösungen von Chlorwasserstoffsäure

1,1010 spec. Gew. = 69,8 Atome (25,5) u. r. V. = 113,96 [1]).

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	45,25	51,0	60°	299,0	300,0
19,5	121,25	126,5	80	398,5	397,25
40	208,0	211,0	100	504,75	505,0

1,0704 spec. Gew. = 45,5 Atome (16,6) u. r. V. = 108,94.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	74,25	75,0	60°	296,5	296,25
19,5	133,0	135,0	80	397,0	395,75
40	209,5	210,0	100,2	509,0	510,5

1,0401 spec. Gew. = 24,3 Atome (8,9) u. r. V. = 104,66.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	79,0	84,25	60°	275,0	278,0
19,5	119,0	125,75	80	380,0	381,0
40	188,0	192,5	100,3	503,0	504,75

1,1608 spec. Gew. = 127,7 Atome (46,6) u. r. V. = 126,30.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	25,75	47,0	40°	235,0	249,5
19,5	128,25	146,0	60	339,5	352,0

1,1330 spec. Gew. = 98,2 Atome (35,8) u. r. V. = 119,90.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	26,75	12,0	60°	310,0	298,0
19,5	117,0	103,0	80	409,5	399,5
40	214,0	201,0	99,9	508,0	514,5

1) Die letzte Zahl bedeutet das relative Volum der Lösung, das des lösenden Wassers als 100 angenommen.

In den vorstehenden Lösungen wurde der Gehalt an Chlor bestimmt wie früher in den Lösungen der Chlorüre.

Die nächstfolgende Tabelle enthält die Volumina der verschiedenen Concentrationsgrade wie sie sich aus den vorstehenden Angaben berechnen und ist auch wieder den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Säureatome,* welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten ist.

HCl

	24,3	45,5	69,8	98,2	127,7
0° C.	0,99557	0,99379	0,99221	0,99079	0,98982
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00707	1,00781	1,00877	1,00990	1,01063
60	1,01588	1,01665	1,01794	1,01969	1,02108
80	1,02639	1,02676	1,02791	1,02986	
100	1,03855	1,03801	1,03867	1,04059	

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden mittelst graphischer Interpolation die Volumina abgeleitet, welche die Lösungen der Salzsäure zeigen, wenn neben je 100 Gewichtstheilen Wasser die den einzelnen Columnen überschriebene Anzahl von Säureatomen in ihnen enthalten ist.

HCl

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99602	178	0,99424	138	0,99286	118	0,99168	96	0,99072
	398		576		714		832		928
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	692		762		834		921		998
40	1,00692	70	1,00762	72	1,00834	87	1,00921	77	1,00998
	886		880		902		941		980
60	1,01578	64	1,01642	94	1,01736	126	1,01862	116	1,01978
	1062		1018		1000		994		1020
80	1,02640	20	1,02660	76	1,02736	120	1,02856	142	1,02998
	1244		1140		1090		1068		1078
100	1,03884	84	1,03800	26	1,03826	98	1,03924	152	1,04076

Aus den Werthen der vorstehenden Tabelle berechnen sich die Volumina, welche die Lösungen der Salzsäure bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen, *wenn bei jeder die-*

ser Temperaturen das Volum des lösenden Wassers als 100 *angenommen wird,* wie folgt:

Atome HCl

	20	40	60	80	100
0°C.	103,54	107,36	111,29	115,26	119,34
19,5	103,80	107,82	111,92	116,06	120,28
40	103,88 —	107,98 —	112,17 —	116,42	120,74
60	103,85	107,94	112,14	116,44 —	120,81 —
80	103,72	107,75	111,93	116,21	120,60
100	103,53	107,46	111,57	115,81	120,19

Aus den Werthen der vorstehenden Tabelle und denen, welche früher für die entsprechenden Concentrationsgrade der Lösungen von MgCl angeführt wurden, berechnen sich mittelst einfacher Proportion für die Lösungen des vollkommen neutralen Chlormagnesiums die folgenden Werthe:

Atome MgCl neutral.

	20	40	60	80	100
0° C.	101,81	104,23	106,91	109,90	113,02
19,5	102,03	104,55	107,28	110,30	113,45
40	102,05	104,57	107,29	110,31	113,43
60	101,95	104,40	107,07	110,03	113,12
80	101,79	104,09	106,66	109,54	112,56
100	101,53	103,67	106,09	108,87	111,81

Combinirt man endlich diese Werthe mit denen, welche früher für die Lösungen von LiCl und CaCl gefunden wurden [1]), so erhält man für die Modification des mittleren Volums $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ folgende Werthe:

1) Sollten auch die Werthe dieser beiden Salzlösungen noch Correctionen erfahren, so können diese jedenfalls nur sehr gering seyn und werden dadurch die nachfolgenden Werthe der Modification den frühern nur genähert.

$$h = \left(\frac{Li + Ca}{2}\right) Cl \text{ und } m = \underline{Mg} Cl$$

	20	40	60	80 [1])	100 Atome
0° C.	+ 0,0098	+ 0,0185	+ 0,0262		
19,5	101	190	269	+ 0,0330	+ 0,0386
40	104	195	277	340	400
60	107	200	284	350	412
80	108	206	291	360	426
100	113	211	300	372	440

Wenn man die vorstehenden Zahlen mit den früheren vergleicht, so sind, wie früher bei den Lösungen von Brom- und Jodlithium, so auch hier die Correctionen eigentlich nur untergeordneter Natur, indem keines der Hauptresultate dadurch eine Aenderung erleidet, sondern lediglich einzelne Curven und deren Kreuzungspunkte um etwas verschoben werden.

Ob und in wie weit ferner die vorliegenden Erfahrungen geeignet sind, die Stellung anzugeben, welche das Atom H den bisher behandelten gegenüber einnimmt, dieser Punkt mag hier noch kurz erörtert werden. Es wird hierbei von der schon früher (Bd. 101, S. 291) geäufserten Ansicht ausgegangen, dafs die sogenannten Elemente sich nach ganzen Potenzen von Drei gruppiren und dafs dieselben einander um so näher stehen, je ähnlicher ihre physikalischen Eigenschaften und je schwächer die Verbindungen sind, welche sie miteinander eingehen.

Dafs das Atom H keineswegs eines der 27 Atome ist, welche mit Chlor und den zugehörigen Atomen einen Würfel

1) Es folgen hiernächst noch einzelne relative Volumina, welche früher noch nicht angeführt wurden:

	Atome LiCl			Atome CaCl		
	20	40	80	20	40	80
0° C.	103,58	107,60		102,06	104,79	111,13
19,5	103,76	107,86 —	116,28	102,38	105,28	111,86
40	103,76 —	107,84	116,23	102,49 —	105,46 —	112,15 —
60	103,65	107,64	115,91	102,46	105,42	112,13
80	103,47	107,32	115,39	102,34	105,23	111,87
100	103,24	106,90	114,74	102,15	104,90	111,41

bilden, dafür spricht ebensowohl die so geringe Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, als auch die so innige Verwandtschaft, welche man zwischen dem Wasserstoff und den Gliedern dieser Gruppe beobachtet. Aus denselben Gründen kann der Wasserstoff auch nicht dem Würfel angehören, welcher von den Atomen O, S und den zugehörigen gebildet wird und möchte er daher einstweilen von den bekannten am ehesten noch dem Würfel zuzutheilen seyn, dem auch das Zink und die ihm ähnlichen Atome angehören. Welche Stelle er in diesem Würfel wohl einnehmen könnte, ist eine weitere, jedenfalls etwas verwickelte Frage. Als leichtestes aller bisher bekannten Elemente würde der Wasserstoff jedenfalls am ehesten einer Seitenebene dieses Würfels zuzutheilen seyn, und die Ebene welche das Zink und die zugehörigen Atome ausfüllen, wäre alsdann entweder die Mittelebene oder die schwerere Seitenebene. Als leichtestes aller bisher bekannten Elemente würde der Wasserstoff ferner in dieser Ebene einstweilen wohl nur die Stelle einnehmen können, welche in der parallelen Ebene das Lithium einnimmt und wäre daher wohl zunächst zuzusehen, ob der Wasserstoff sich zu dem Atome Li in ähnlicher Weise verhält, wie dieses zu seinen homologen Atomen Mg und Ca.

Die Lösungen von LiCl haben zunächst ein relativ gröfseres Volum, als die Lösungen der beiden schwereren homologen Atome MgCl und CaCl bei gleichen Concentrationsgraden und gleichen Temperaturen. Dieses Verhältnifs wurde bei allen bisher untersuchten Concentrationsgraden und Temperaturen beobachtet. Dem entsprechend haben, wenn auch nicht bei den niedrigern Concentrationsgraden und den niedrigern Temperaturen, so doch wenigstens bei etwas höheren Concentrationsgraden und etwas höheren Temperaturen, auch die Lösungen von HCl ein relativ gröfseres Volum, als die Lösungen des schwereren Atoms LiCl, wie man sich durch den Vergleich der vorstehenden und früherer Zahlen leicht überzeugen kann. Hinsichtlich der Lage des gröfsten Volums dagegen verhält sich das Atom HCl zu

dem schwereren Atome $LiCl$ anders als dieses zu den schwereren Atomen $MgCl$ und $CaCl$, sofern nämlich dort das leichteste Atom das gröſste Volum bei der höhern, hier dagegen bei der niedrigeren Temperatur zeigt. Dieser letztere Punkt möchte übrigens wohl nicht von so groſser Bedeutung seyn, da die gröſsten Volume der beiden Atome $LiCl$ und $MgCl$ bei höheren Concentrationsgraden sich merklich einander nähern. Ueberhaupt werden wohl zwei einzelne Erscheinungen, wie die vorstehenden, welche durch Aenderungen der Concentration und Temperatur so ganz verschieden seyn können, nicht hinreichen, die vorliegende Frage zu entscheiden und mag es daher genügen, selbige hier nur hervorgehoben zu haben, um sie vielleicht später neben andern zu diesem Zwecke benutzen zu können.

VIII. *Ueber das Verhalten der Weingeistflamme in elektrischer Beziehung; von W. G. Hankel.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Berichten der K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1859)

Trotz der zahlreichen bis jetzt über das Verhalten der Flammen und der glühenden Körper in elektrischer Beziehung veröffentlichten Arbeiten sind doch unsere Kenntnisse der meisten dieser Vorgänge noch sehr mangelhaft und lassen uns namentlich über den eigentlichen Grund derselben im Unklaren. Die Wichtigkeit eines genauen Verständnisses dieser oft sehr auffallenden Erscheinungen für die Elektricitätslehre hat mich veranlaſst, dieselben seit einer Reihe von Jahren einer speciellen Prüfung zu unterwerfen, und ich gebe mir heute die Ehre, der mathematisch-physischen Klasse der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften als vierte Abhandlung [1]) in der Reihe meiner elektrischen Untersu-

1) Abhandl. d. königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften Bd. VII.

chungen eine Zusammenstellung der in Bezug auf die Weingeistflamme erhaltenen Resultate vorzulegen, indem ich die Erörterung der bei anderen Flammen und bei bloſs glimmenden Körpern auftretenden Vorgänge einer späteren Mittheilung vorbehalte.

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in zwei Haupttheile; der erste umfaſst die Untersuchungen über die in der Weingeistflamme beobachteten elektrischen Spannungen und Ströme, während der zweite sich mit den Leitungsverhältnissen der Flammen, namentlich mit der von P. Erman entdeckten sogenannten unipolaren Leitung beschäftigt.

Ich glaube aussprechen zu dürfen, daſs es mir gelungen ist, in beiden Beziehungen die Erscheinungen auf die wahren Ursachen zurückgeführt zu haben, und bei der dadurch gewonnenen Einfachheit der erhaltenen Resultate wird es möglich seyn, in der Kürze eine verständliche Darstellung derselben zu geben.

Zur Beobachtung und Messung der elektrischen Spannungen diente mein Elektrometer [1]), und zu gleichem Zwecke bei den Strömen ein sehr empfindliches Galvanometer mit 9960 Windungen und einem mit Spiegelvorrichtung versehenen astatischen Systeme zweier Magnetstäbe [2]).

Wenn die Flamme einer Weingeistlampe durch einen in die Lampe eingetauchten Draht mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt und ein Metall in, über oder neben der Flamme aufgestellt wird, so zeigt sich letzteres im Allgemeinen elektrisch; gerade die entgegengesetzte Elektricität von gleichgroſser Spannung wird an dem in die Lampe getauchten Drahte beobachtet, wenn man umgekehrt das in oder über der Flamme befindliche Metall zur Erde ableitet, und die Lampe isolirt.

Die Art und die Intensität der elektrischen Spannung ändert sich mit der Natur des in der Lampe und ebenso mit der Natur des oberhalb derselben befindlichen Metalls.

1) Das in den Abhandlungen der Gesellschaft Bd. V, S. 396 mit *A* bezeichnete.

2) Das ebendaselbst Bd. VI, S. 261 beschriebene Galvanometer.

Aber auch bei denselben Metallen ändert sich die Art und die Intensität der elektrischen Spannung mit der Stellung des Metalls über oder in der Flamme. Wenn ein Metallblech zuerst hoch über der Lampe steht, und dann letzterer immer mehr genähert wird, so dafs es nach und nach immer tiefer in die Flamme eintaucht, und in heftigeres Glühen geräth, so ändert sich mit dieser Aenderung in der Stellung die bei grofsen Höhen wahrgenommene Elektricität in der Weise, dafs sie immer negativer wird, oder, falls sie positiv ist, sich diesem Zustande immer mehr nähert. Diese Aenderung kann mehr als die elektromotorische Kraft eines aus Zink, Platin und Alkohol gebildeten Elementes betragen.

Indefs tritt keine Aenderung der elektrischen Spannung mit der Aenderung der Stellung ein, wenn das Metall bei der Annäherung oder dem Eintauchen in die Flamme durch aufgelegtes Eis gehindert wird eine höhere Temperatur anzunehmen, oder wenn anstatt des Metalles ein Wasserstrahl durch die Flamme getrieben wird.

Ich liefere nun in der Abhandlung durch Messungen den bestimmten Beweis, dafs alle diese elektrischen Spannungen von dem Acte der Verbrennung nur in soweit abhängen, als die dadurch erhitzten Gase und Dämpfe, aus welchen die Flamme besteht, einen Leiter bilden, der nach Art eines gewöhnlichen flüssigen Leiters sich zwischen das in oder über der Flamme befindliche Metall und den Alkohol der Lampe stellt. Eine Elektricitätserzeugung hat der Act der Verbrennung selbst nicht zur Folge.

Alle an den in und über der Flamme befindlichen Metallen beobachteten Elektricitäten sind nichts weiter als die an den Endpunkten oder Polen eines galvanischen Elements, das aus den gewählten Metallen als festen und dem Alkohol nebst den erhitzten Gasen der Flamme als flüssigen Leitern besteht, auftretenden Spannungen.

Die Aenderungen, welche die Gröfse derselben mit der Annäherung der Metalle gegen die Flamme erleiden, werden allein durch die Temperaturerhöhungen des Metalls bedingt,

indem dieselben den Ort der Metalle in der sogenannten Spannungsreihe ändern.

Alle Metalle verschieben sich beim Erhitzen in der Spannungsreihe nach der positiven Seite hin; diese Aenderung kann bei starker Erhitzung mehr betragen als die Entfernung des kalten Zinkes vom kalten Platin gegen Alkohol als feuchten Leiter. Wahrscheinlich ist die Gröfse dieser Aenderung für gleiche Temperaturerhöhungen bei verschiedenen Metallen nicht allzu sehr verschieden.

Werden die Enden oder Pole des mit dem Alkohol und der Flamme als flüssigen Leiter gebildeten galvanischen Elementes, an denen wir bisher die freien Spannungen beobachteten, mit einander verbunden, so entsteht infolge der in diesem Kreise liegenden elektromotorischen Kräfte ein elektrischer Strom, dessen Richtung durch jene Spannung bedingt wird, und dessen Intensität aufserdem auch von dem Leitungswiderstande der ganzen Kette abhängt.

In dem zweiten Theile der Abhandlung stelle ich zunächst die Vorgänge bei der sogenannten unipolaren Leitung durch genaue Messungen fest. Bei gleichgrofsen Berührungsflächen der beiden Pole eines Elementes mit der zur Erde abgeleiteten Flamme bleibt am positiven Pole ein kleiner Rest dieser Elektricität, während der negative Pol die ganze um diesen kleinen Rest verminderte Spannung des Elementes zeigt.

Die infolge der Ableitung der Flamme zur Erde in den Polflächen hervorgerufene Elektricität, oder die zu der Flamme geführte Spannung eines oder mehrerer in diese Ableitung absichtlich eingeschalteter galvanischer Elemente ändern jene Vorgänge nicht; die an beiden Polen erscheinenden elektrischen Spannungen sind gleich der Summe dieser der Flamme zugeführten Elektricitäten und der ohne solche vorhandenen Spannungen.

Eine einseitige Vergröfserung einer Polfläche vermindert die an dieser auftretende Spannung, während die Spannung an der gegenüberliegenden in gleichem Maafse steigt.

Gerade in umgekehrter Weise wirkt das allmähliche Herausziehen einer Polfläche aus der Flamme.

Eine besondere Erörterung verlangte noch der Fall, wo zwischen den beiden als Pole dienenden Metallflächen an sich ein elektrischer Gegensatz existirt. Es führte diefs zu einer Untersuchung der Spannungen an den Polen eines nicht geschlossenen galvanischen Elementes, wenn ein Metall zweien andern elektrisch verschiedenen und mit einander leitend verbundenen in einer Flüssigkeit gegenüber steht. Die Spannung eines solchen Elements hängt nicht blofs von den Stellungen der gewählten Metalle in der Spannungsreihe, sondern auch von den zwischen den Metallen in der Flüssigkeit liegenden Widerständen ab, oder bestimmter ausgedrückt, von der elektrischen Spannung in dem Punkte der zu der Strömung zwischen den beiden verbundenen Metallen gehörigen Spannungscurve, an welchem das dritte Metall eingetaucht ist.

Die Temperaturerhöhung der Polflächen hat auf die oben angegebenen Erscheinungen ebensowenig Einflufs als die chemische Natur derselben; es können ohne wesentliche Aenderungen die Metallflächen durch Wasserstrahlen ersetzt werden.

Die Erscheinungen der sogenannten unipolaren Leitung treten daher auch den Verhältnissen gemäfs ein, wenn der eine Pol eines galvanischen Elementes durch ein Metall, und der andere durch Verbindung mit dem Alkohol der Lampe zur abgeleiteten Flamme geführt werden.

Wird bei gleichen Flächen der beiden in eine isolirte Flamme geleiteten Pole eines galvanischen Elementes der positive Pol zur Erde geleitet, so erhält die Flamme nur eine dem oben angegebenen kleinen Reste an Gröfse gleiche, aber negative Spannung, während dieselbe bei Ableitung des negativen Poles eine der ganzen um diesen geringen Betrag verminderten Spannung des Elements gleiche positive Elektricität zeigt.

Eine Aenderung in der Gröfse der Ableitungsflächen

ändert die der Flamme ertheilten Spannungen in einer aus den früheren Angaben leicht zu erschliefsenden Weise.

Sämmtliche Erscheinungen der unipolaren Leitung erhalten ihre ebenso einfache als vollständige Erklärung aus der Betrachtung der Spannungscurve der vorliegenden geschlossenen Kette. Zur Construction dieser Spannungscurve ist zu beachten, dafs auf den Metallleitungen wegen des verhältnifsmäfsig geringen Widerstandes die Curve mit der Abscissenaxe so gut wie parallel läuft, und ein Gleiches gilt angenähert auch für die Hauptmasse der Flamme. Dagegen finden sich durch Verengerung des Querschnittes beträchtliche Widerstände und somit merkliche Aenderungen in den Ordinaten jener Curve an den die Flamme berührenden Polflächen. Aufserdem stellt sich aber noch das merkwürdige Resultat heraus, dafs dem Uebergange der negativen Elektricität aus festen oder flüssigen Leitern in die Flamme oder dem Eintritte der positiven aus ihr in jene Leiter ein besonderes sehr beträchtliches Hindernifs entgegensteht, das durch Vergröfserung der Oberfläche des negativen Poles vermindert wird. Während also die Spannungscurve im Verlaufe der Metallleitungen und der Hauptmasse der Flamme nahe der Abscissenaxe parallel geht, senkt sie sich an der positiven Polfläche etwas, und an der negativen um den ganzen übrigen Rest der Spannung des Elementes.

Wird nun die Flamme abgeleitet, so mufs das Metall des positiven Poles einer jener geringen Senkung gleiche positive Spannung, und das Metall des negativen Poles eine der Senkung an diesem Pole gleiche negative Spannung erhalten.

Wird der positive Pol abgeleitet, so erscheint in der Flamme eine jener geringen Senkung am positiven Pole gleiche negative Spannung.

Leitet man endlich den negativen Pol ab, so zeigt die Flamme eine der gröfseren Senkung am negativen Pole gleiche positive Spannung.

Der aus meinen Versuchen sich ergebende gröfsere Widerstand beim Uebergange der negativen Elektricität in die heifsen verdünnten Gase der Flamme findet sich auch nach Ed. Becquerel's Versuchen beim Durchgange des elektrischen Stromes durch stark erhitzte Luft. Ich zeige ferner, wie er zur Erklärung der eigenthümlichen von Gaugain beobachteten Erscheinungen beim Uebergange der beiden einander entgegengesetzten Ströme eines Inductionsapparates durch verdünnte Luft führt.

Aus diesem gröfseren Widerstande am negativen Pole erklärt sich nun schliefslich auch noch der verschieden leichte Durchgang eines Stromes durch die Flamme in auf- und absteigender Richtung.

Als Andrews eine Platinspirale über die Flamme einer Gaslampe brachte, und den einen Pol einer Volta'schen Säule mit der Spirale, und den zweiten mit dem Metallrohre der Lampe verband, ging der Strom leichter in der Richtung von der Spirale durch die Flamme zur Lampe als in der umgekehrten über.

Bei der Weingeistlampe sind, wenn ein Platinblech sich über der Flamme befindet, und der eine Pol eines oder mehrerer Elemente mit diesem Bleche und der zweite mit einem in den Alkohol der Lampe getauchten Drahte verbunden ist, die Vorgänge genauer folgende: Steht das Platinblech hoch über der Lampe, so geht der Strom leichter in der Richtung abwärts als aufwärts durch die Flamme; beim Annähern des Platinblechs trifft man eine Stellung, wo der Strom in beiden Richtungen gleich gut durchgeht; bei noch gröfserer Nähe geht umgekehrt gegen zuvor der Strom leichter aufwärts als abwärts.

Das Verhältnifs der Intensitäten des in den beiden entgegengesetzten Richtungen geleiteten Stromes ändert sich mit der Stromstärke.

Der Grund der zuvor beschriebenen Vorgänge liegt in dem schon angeführten besondern Widerstande am negativen Pole; bei hoher Stellung des Bleches ist die Ableitung der Flamme nach dem Drahte hin vollkommner als

nach dem Bleche hin; bei tieferer Stellung des letzteren findet das Umgekehrte statt. Der zwischen Blech und Lampe durch die Flamme übergehende Strom muſs stets dann die gröſsere Intensität besitzen, wenn der negative Pol die relativ bessere Ableitung erhält, weil hierdurch der an ihm vorhandene Widerstand vermindert wird.

IX. *Ueber die Molecularconstitution der Gase; von E. Jochmann.*

In einer Abhandlung, welche im dieſsjährigen Osterprogramm des Kölnischen Realgymnasii erschienen ist, habe ich einige Bedenken gegen die von Herapath, Joule, Krönig und Clausius aufgestellte Hypothese über die Molekularconstitution der Gase ausgesprochen. Ich komme einer Aufforderung von Seiten des Hrn. Clausius nach, indem ich an diesem Orte auf einige dort berührte Punkte etwas näher eingehe.

Das »Princip der Erhaltung der Kraft« beruht, wie bekannt, auf dem Princip der lebendigen Kräfte in der analytischen Mechanik, welches sich zunächst auf ein System materieller Punkte bezieht, zwischen denen Kräfte wirksam sind, welche nach den Verbindunglinien je zweier Punkte gerichtet und irgend welche Functionen ihrer Entfernung sind. Das Princip der lebendigen Kräfte liefert für die Bewegung eines solchen Systems die Gleichung

$$\Sigma \tfrac{1}{2} mv^2 - V = \text{const.}$$

in welcher V das Potential des Systems auf sich selbst, und das erste Glied links die Summe der lebendigen Kräfte des Systems bezeichnet. Nennt man die Differenz beider Glieder die *Wirkungsfunction* des Systems, so läſst sich der Satz einfach so aussprechen: *Die Wirkungsfunction des Systems bleibt constant, so lange auf dasselbe keine äuſseren*

Kräfte wirken. Die Anwendung dieses Satzes auf die Wärmetheorie ist einfach folgende: Man mag sich einen Körper wie immer aus ponderablen Atomen und Aetheratomen zusammengesetzt denken, will man die Wärmeerscheinungen durch Aenderungen des Zustandes dieser Theile, nicht aber durch Uebergang eines Wärmestoffs von einem Körper zum andern erklären, so kann die Aenderung des Wärmezustandes nur in einer Aenderung der Anordnung oder Bewegung der Theile bestehen. Geht also das System aus einem Wärmezustand in den andern über, so wird sich entweder das Potiental des Systems auf sich selbst ändern, oder die Summe der lebendigen Kräfte des Systems oder was die allgemeinste Annahme ist, — beide. *Das Wesen der mechanischen Wärmetheorie schliefst keine der beiden erstgenannten Fälle aus.* Naturgemäfs legt man aber allen Betrachtungen den dritten als den allgemeinsten Fall zu Grunde. Das Princip der lebendigen Kräfte sagt nun, dafs, wenn zwei Systeme in Wechselwirkung treten, so dafs ihre Wirkungsfunctionen sich ändern, dennoch die Wirkungsfunction des Gesammtsystems ungeändert bleibt. Werden also nach gegenseitiger Einwirkung beide Systeme wieder getrennt, so dafs das Potential derselben auf einander Null ist, so hat die Wirkungsfunction des einen um ebensoviel zugenommen, wie das des anderen abgenommen hat. Ich halte es für überflüssig diefs durch specielle Beispiele zu erläutern.

Wenn ein Gas sich ausdehnt, ohne dafs es äufsere Arbeit leistet oder ihm Wärme zugeführt oder entzogen wird, z. B. beim Einströmen in den luftleeren Raum, so bleibt seine *Wirkungsfunction* constant. Aus den bekannten Versuchen von Joule und Thomson wissen wir, dafs bei einer derartigen Expansion auch die *Temperatur constant* bleibt oder wenigstens nur eine geringe Erniedrigung derselben eintritt, welche um so geringer ist, je weniger das Gas vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz abweicht, und von welcher wir hier der Einfachheit wegen ganz absehen können.

Will man nun nach der bisherigen Vorstellungsweise den Druck der Gase auf ihre Hüllen durch eine gegenseitige Abstofsung der Gasmoleküle erklären, so wächst mit der gegenseitigen Entfernung der Moleküle das Potential der Gasmasse auf sich selbst, und da die Wirkungsfunction bei der Expansion des Gases ohne äufsere Arbeit ungeändert bleibt, *so wächst auch die lebendige Kraft des Systems.*

Ist nun die Temperatur des Gases, wie man, auch abgesehen von der Clausius'schen Hypothese, ohne Weiteres anzunehmen pflegt [1]), der lebendigen Kraft der Molekularbewegung proportional oder überhaupt eine Function derselben allein, so müfste demnach die Temperatur des Gases, nachdem sich die beim Einströmen in den luftleeren Raum entstandene fortschreitende Bewegung wieder in Molekularbewegung umgesetzt hätte, höher seyn als zuvor, was dem oben erwähnten Resultat der Versuche von Joule und Thomson widerspricht.

Es sind also nur zwei Fälle denkbar. *Entweder die Annahme, dafs die Temperatur der lebendigen Kraft der Molekularbewegung proportional sey, ist falsch, oder die bisherige Vorstellung über den Druck der Gase ist irrthümlich.* Denn ist erstere Annahme richtig, so bleibt nach den Thomson-Joule'schen Versuchen die lebendige Kraft bei der Expansion ungeändert, mithin ist auch das Potential des Gases auf sich selbst von der gegenseitigen Entfernung der Moleküle unabhängig d. h. dieselben befinden sich aufserhalb ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre; man wird mithin mit Nothwendigkeit auf diejenige Ansicht von der Molekularconstitution der Gase geführt, welche von Hrn. Krönig und Clausius ausgeführt worden ist. So weit, denke ich, werden die Vertreter der neuen Hypothese mit mir übereinstimmen, doch war das Vorhergehende erforderlich, um die Alternative möglichst scharf zu formuliren.

Es sind gegen die Theorie der HH. Krönig und Clausius von verschiedenen Seiten Einwürfe gemacht worden,

1) Vergl. z. B. Rankine's Hypothese der Molekularwirbel und Redtenbacher's Dynamidensystem

welche sich namentlich darauf beziehen, dafs die Diffusion der Gase nicht, wie aus der Theorie zu folgen scheint, augenblicklich erfolgt. Hr. Clausius widerlegt diesen Einwurf, indem er zeigt, dafs es dem Wesen der Hypothese keineswegs widerspricht, die Zusammenstöfse der Moleküle so häufig anzunehmen, dafs dadurch die Langsamkeit der Diffusion hinreichend erklärt wird [1]). Aehnliche Ansichten hat Hr. Krönig in der physikalischen Gesellschaft ausgesprochen. Wenn man dadurch den Einwurf, der sich auf die Vermengung der Gase bezieht, als widerlegt betrachten darf, so gilt diefs keineswegs von dem anderen, dafs locale Temperaturverschiedenheiten in einer Gasmasse nicht möglich wären, sondern sehr schnell eine Ausgleichung der mittleren Geschwindigkeiten durch die ganze Gasmasse stattfinden müfste. Um die wesentliche Verschiedenheit beider Punkte nachzuweisen, wählen wir, da die unregelmäfsige Bewegung der Gasatome der Anschauung wenig zugänglich ist, ein einfaches Analogon. Man denke sich eine Reihe gleicher, vollkommen elastischer Kugeln in gerader Linie in gleichen Abständen aufgestellt. Theilt man der ersten Kugel eine Geschwindigkeit mit, vermöge deren sie die zweite central stöfst, so wird zwar, indem die Bewegung sich durch die ganze Reihe fortpflanzt, jede Kugel ihren Ort nur um so viel verändern, als der Abstand je zweier Kugeln beträgt; die Geschwindigkeit, welche der ersten mitgetheilt wurde, wird sich aber durch die ganze Reihe ungefähr eben so schnell fortpflanzen, als ob die erste, ohne auf ein Hindernifs zu stofsen, sich weiter bewegt hätte. Fände übrigens eine solche schnelle Ausgleichung der Geschwindigkeiten durch die Gasmasse nicht statt, so würde andererseits aus der Hypothese folgen, dafs ein Gas, welches durch einen beweglichen Stempel comprimirt wird, sich nur an der Stelle erwärmte, wo es an den Stempel gränzte. Es wäre diefs ein *experimentum crucis* für die Theorie.

Die Versuche von Joule und Thomson zeigen, dafs ein Gas, welches unter hohem Druck durch eine enge Oeff-

1) Siehe diese Annalen Bd. CV, S. 239.

nung oder einen porösen Körper geprefst wird, so bald der Gasstrom aus dem stürmischen Bewegungszustand, welchen er beim Ausströmen angenommen hat, wieder in eine ruhigere, gleichförmige Bewegung übergegangen ist, seine ursprüngliche Temperatur wieder erlangt hat. Diefs steht vollkommen in Einklang mit der Hypothese, denn nach dieser besteht das Ausströmen des Gases aus der Oeffnung eben nur darin, dafs durch dieselbe von der Seite her, wo die Dichtigkeit am gröfsten ist, nach der andern Seite mehr Atome passiren, als in entgegengesetzter Richtung, ohne dafs sie dabei ihre mittlere Geschwindigkeit ändern. Gegen ein dicht vor der Oeffnung stehendes Thermometer würden also nur von einer Seite mehr Atome, aber mit derselben mittleren lebendigen Kraft stofsen, als von der anderen Seite. Nun zeigt aber die Beobachtung, dafs das Thermometer eine bedeutend niedrigere Temperatur angiebt, wenn es dicht vor die Oeffnung in den Gasstrom gebracht wird, dafs also in der That eine Umsetzung von Wärme in fortschreitende Bewegung und wieder von fortschreitender Bewegung in Wärme stattfindet. Dasselbe beweist der Versuch, welcher schon von Gay-Lussac angestellt und später unter dem Namen des Joule'schen Fundamentalversuchs bekannt geworden ist. Wenn nämlich ein mit Luft gefülltes Gefäfs mit einem gleich grofsen luftleeren plötzlich in Verbindung gesetzt wird, so zeigt nach Ausgleichung des Druckes die Luft im ersten Gefäfs eine Temperaturerniedrigung, im zweiten eine gleich grofse Temperaturerhöhung. Hr. Clausius erklärt diefs an einer Stelle seiner Abhandlung »Ueber die Molekularbewegung welche wir Wärme nennen« indem er sagt, eine Gasmasse, deren Moleküle Bewegungen haben, unter denen eine bestimmte Richtung vorwaltet, verhalte sich zu angränzenden Gasmassen ähnlich wie eine bewegte Wand. Nach der Vorstellungsweise des Hrn. Clausius über die Molekularbewegung der Gase mufs ich diefs entschieden verneinen. Bevor die Verbindung zwischen beiden mit Gas von ungleicher Dichtigkeit gefüllten Gefäfsen hergestellt wird, haben beide

gleiche Temperatur, mithin die Moleküle in beiden gleiche mittlere Geschwindigkeit. Wenn nun auch die Anzahl der die Oeffnung der in beiden Richtungen passirenden Moleküle ungleich ist, so ist doch die mittlere Geschwindigkeit von beiden Seiten her dieselbe und wenn sich zwei Moleküle innerhalb der Oeffnung treffen, so ist die Wahrscheinlichkeit, dafs das aus dem ersten Gefäfs kommende Molekül vor dem Stofs die gröfsere lebendige Kraft besitze und einen Theil derselben an das andere abgebe, genau eben so grofs als die entgegengesetzte, und es ist nicht klar, wie daraus eine Temperatursteigerung in dem einen und eine Temperaturerniedrigung in dem anderen Gefäfs folgen kann, noch weniger aber, warum ein Thermometer das an die Stelle gestellt wird, wo es von beiden Seiten von einer ungleichen Anzahl von Molekülen, die sich aber auf beiden Seiten mit derselben mittleren Geschwindigkeit bewegen, getroffen wird, eine weit niedrigere Temperatur zeigt, als in jedem der beiden Gefäfse für sich. Ueberhaupt befindet sich die Hypothese in der Verlegenheit, von einer Umsetzung der Wärme des Gases in fortschreitende Bewegung und umgekehrt keine Rechenschaft geben zu können. Die fortschreitende Bewegung des Gases besteht nur darin, dafs *entweder* die Anzahl *oder* die Geschwindigkeit der nach einer Richtung bewegten Gasmoleküle gröfser ist als nach der entgegengesetzten; ersteres würde in dem so eben erwähnten Beispiel des Ausströmens aus einer Oeffnung der Fall seyn, letzteres wenn man der Gasmasse mit ihrer Hülle eine gleichförmige fortschreitende Bewegung ertheilte. Im letzterem Fall kann man sich, um sehr paradoxe Consequenzen, die leicht in die Augen fallen, zu vermeiden, dadurch helfen, dafs man die Geschwindigkeit relativ gegen die mitbewegte Hülle nimmt; wie man aber die Erscheinungen beim Ausströmen des Gases mit der Theorie in Einklang bringen will, ist nicht abzusehen.

Eine Hauptschwierigkeit nämlich für die Hypothese bildet die von mehreren Seiten in Anregung gebrachte, aber noch nie näher erörterte Frage, ob die Gesetze der Schall-

bewegung in luftförmigen Medien aus derselben herzuleiten oder überhaupt mit derselben vereinbar seyen. Hr. Helmholtz [1]) scheint eine solche Herleitung für möglich zu halten, wenn man die Hypothese in der Weise auffafst, wie es von Clausius in seiner neueren Abhandlung geschehen ist. Es ist mir diefs aber mehr als zweifelhaft.

Die bisher der Aëromechanik zu Grunde gelegte Vorstellung vom Druck der Gase beruht wesentlich auf der Annahme einer gegenseitigen Abstofsung der Gasmoleküle. Da die neue Hypothese diese Basis umstöfst, so ist es ihre Sache, die auf derselben begründeten Gesetze der Aërodynamik, z. B. für das Ausströmen der Gase, von neuem herzuleiten. Hat man bisher in der Aërostatik das Mariotte'sche Gesetz als eine Erfahrungsthatsache hinnehmen müssen, die nicht weiter erklärt d. h. auf noch einfachere Grundvorstellungen zurückgeführt werden konnte, so befindet sich die neue Hypothese den aërodynamischen Problemen gegenüber in einer noch viel schlimmeren Lage. Bleiben wir bei der Schallbewegung stehen, so ist klar, dafs die bisherige Ableitung der Gleichungen der Schallbewegung nicht nur nicht zulässig bleibt, sondern überhaupt keinen Sinn mehr hat. Beschränken wir uns auf den einfachsten Fall der linearen Schallbewegung, so ist zur Ableitung ihrer Gesetze vor Allem die hydrodynamische Grundgleichung

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial x}$$

erforderlich, welche in Verbindung mit der Continuitätsgleichung und der bekannten Relation zwischen Druck und Dichtigkeit, unter Voraussetzung kleiner Condensationen, die bekannte Differentialgleichung liefert. In dieser Gleichung bezeichnet t die Zeit, v die Geschwindigkeit parallel der Axe der x, ϱ die Dichtigkeit und p den Druck. Der Sinn der Gleichung ist, dafs das Product der Masse und Beschleunigung eines zwischen zwei unendlich nahen pa-

1) Vergl.: Die Fortschritte der Physik i. J. 1856, dargestellt von der physikalischen Gesellschaft. Berlin 1859, S. 354.

rallelen Ebenen enthaltenen Gastheilchens gleich ist der Summe der bewegenden Kräfte, welche dasselbe von beiden Seiten erleidet, nämlich $p.w$ von der einen und $-(p+\frac{\partial p}{\partial x}\partial x)w$ von der andern Seite, wenn w den Querschnitt des die Gasmasse begränzenden Cylinders bezeichnet. Der Druck p ist demnach die Summe der Abstofsungskräfte, welche von allen diesseits derselben gelegenen Gastheilchen ausgeübt werden. Selbstredend ist übrigens die ganze Betrachtungsweise nur anwendbar, weil man nach dem d'Alembert'schen Princip das dynamische Problem in ein statisches verwandeln kann, indem die verlorenen Kräfte der einzelnen Punkte des zwischen den beiden parallelen Ebenen enthaltenen Systems sich *nur mit Hülfe der Spannungen* das Gleichgewicht halten, welche sich zwischen je zwei Punkten des Systems etabliren, und indem man nur mit Rücksicht auf diese Spannungen berechtigt ist, das ganze System als ein starres zu betrachten und alle parallel der Axe der x auf seine einzelnen Punkte wirkenden Kräfte zu summiren. Die Spannungen heben sich nur aus dem Resultat heraus, wie beim Beweis des d'Alembert'schen Princips ein für allemal erörtert wird.

Dafs diese ganze Schlufsweise bei der neuen Hypothese allen Halt und selbst allen Sinn verliert, ist ohne Weiteres einleuchtend. Erstens existirt hier der innere Druck des Gases in dem oben erwähnten Sinne bei einem vollkommenen (idealen) Gase gar nicht, und bei den wirklichen Gasen ist er im Verhältnifs zu dem Druck auf eine feste Wand nur eine Gröfse von derselben Ordnung, wie die Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz. Zweitens kann von einer Anwendung des d'Alembert'schen Princips auf ein System von Punkten, die in gar keiner gesetzmäfsigen Verbindung stehen und zwischen denen die Spannungen, mittelst deren sich die äufseren auf das System wirkenden Kräfte pw und $-pw$ das Gleichgewicht halten könnten, gar nicht existiren, nicht die Rede seyn; es existirt überhaupt keine allen

Punkten gemeinschaftliche Geschwindigkeit; jeder Punkt bildet ein System für sich und man kann eben nur die Bewegung jedes einzelnen Punktes betrachten, ohne jedoch in der Lage zu seyn, die auf diesen Punkt wirkenden Kräfte angeben zu können. Man kann also höchstens zu einer Art von Wahrscheinlichkeitsschlüssen seine Zuflucht nehmen, welche an sich schon nicht diejenige Evidenz bieten, die wir sonst beim Beweise mechanischer Sätze verlangen. Ich mufs es den Vertretern der Hypothese überlassen, auf diesem Wege die Herleitung der Gesetze der Schallbewegung zu geben, bezweifle aber, dafs diefs gelingen werde, da sich bei der ungleichen Geschwindigkeit der Atome, der ungleichen Länge ihrer Wege zwischen je zwei Stöfsen und der völlig unregelmäfsigen Art ihres Zusammentreffens vielmehr nur eine völlig unregelmäfsige Ausbreitung einer in irgend einem Punkte bewirkten Störung ihres Bewegungszustandes voraussehen läfst.

Die Resultate der vorstehenden Betrachtungen lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Wenn man annimmt, dafs die in einem Körper enthaltene Wärmemenge der lebendigen Kraft seiner Molekularbewegung proportional und dafs die Temperatur eine Funktion dieser lebendigen Kraft allein sey, so wird man durch die an Gasen zu beobachtenden Thatsachen mit Nothwendigkeit auf die von Krönig und Clausius ausgeführte Ansicht von der Molekularconstitution der Gase geführt.

2) Diese Hypothese führt beim Ausströmen der Gase in einen luftleeren oder luftverdünnten Raum zu Consequenzen, welche mit der Erfahrung im Widerspruch stehen. Ueberhaupt stöfst man bei derselben auf die Schwierigkeit, Wärmebewegung und translatorische Bewegung nicht unterscheiden zu können.

3) Die Argumente, durch welche Hr. Clausius gewisse bereits von andern Seiten gegen die Hypothese gerichtete Einwürfe zu widerlegen gesucht hat, entsprechen diesem Zweck nur theilweise. Insbesondere

treffen sie nicht den Einwand, dafs locale Temperaturverschiedenheiten in einem luftförmigen Medium sich in aufserordentlich kurzer Zeit ausgleichen müfsten.

4) Die bisherige Ableitung der Gesetze der Aërodynamik, insbesondere der Schallbewegung, ist nach der neuen Hypothese unzulässig, und die letztere ist bis jetzt nicht im Stande von diesen Erscheinungen Rechenschaft zu geben.

5) Aus alledem ergiebt sich die Schlufsfolgerung, dafs es wenigstens vor der Hand noch ungerechtfertigt ist, die in einem Körper enthaltene Wärmemenge ohne Weiteres, wie es zu geschehen pflegt, mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung zu identificiren oder die Temperatur der lebendigen Kraft eines Atoms proportional zu setzen.

Berlin, im Juni 1859.

X. *Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme, berechnet aus galvanischen Messungen; von J. Bosscha.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. *Verslagen en Mededeelingen der K. Academie pp. Deel IX, Bl.* 59.)

In einer Abhandlung: »Ueber die mechanische Arbeit, welche zur Erhaltung eines elektrischen Stromes erforderlich ist« [1]), hat Hr. Holtzmann bemerkt, dafs die theoretische Berechnung der Wärmemenge, welche von der Einheit des Stroms in einem Leiter, dessen Widerstand der Weber'schen Widerstands-Einheit gleich ist, innerhalb der Zeiteinheit erzeugt wird, eine Zahl liefert, die fast $4\frac{1}{2}$ Mal kleiner ist als die, welche sich aus den Versuchen von Lenz

1) Diese Ann. Bd. 91, S. 260.

ergiebt [1]). Wirklich ist diese Constante, welche wir mit β bezeichnen wollen, nach der Theorie

$= 2{,}407 \,.\, 10^{-10}$ Wärme-Einheiten (1^{mgr} Wasser, 1^0 C.)

und

$$= 10{,}953 \,.\, 10^{-10} \text{ Wärme-Einheiten}$$

nach den Versuchen von Lenz, welcher die Wärmemenge, die ein Strom von bekannter Intensität in einem Kupferdraht von gegebenen Dimensionen entwickelte, direct maſs.

Hr. v. Quintus Icilius hat zuerst durch eine lange Reihe von Versuchen gezeigt, daſs der bedeutende Unterschied dieser beiden Zahlen der Unrichtigkeit dieser letzteren zugeschrieben werden muſs [2]). Seine Versuche gaben ihm

$$\beta = 2{,}551 \,.\, 10^{-10}.$$

Fast zur selben Zeit berechnete ich den Werth dieser Constanten nach den von Hrn. Joule's Versuchen gelieferten Angaben und dem Werthe der von mir durch directe Messungen erhaltenen und in Weber'schen Einheiten ausgedrückten elektromotorischen Kraft einer Daniell'schen Kette [3]). Dadurch fand ich:

$$\beta = 2{,}429 \,.\, 10^{-10}.$$

Hr. v. Quintus Icilius bemerkt: »daſs die Unsicherheit der numerischen Werthe, auf welche die Reductionsrechnung (der Beobachtungen von Lenz) gegründet ist, erlaubt die Richtigkeit der Zahl $10{,}953 \,.\, 10^{-10}$ zu bezweifeln, *wobei es sich von selbst versteht, daſs dieser Zweifel die Genauigkeit der Versuche von Lenz nicht betrifft.*«

Die folgende Rechnung kann dazu dienen, das Urtheil des Hrn. v. Quintus Icilius zu bestätigen und die Ursache des von Hrn. Holtzmann bezeichneten Unterschiedes kennen zu lernen.

Nachdem Hr. Lenz im ersten Theile seiner Abhandlung die Einheiten des Stroms und des Widerstands definirt hat, setzt er hinzu: »Die Einheit der elektromotori-

1) Diese Ann. Bd. 59, S. 203.
2) Ebendaselbst Bd. 101, S. 69.
3) Ebendaselbst Bd. 101, S. 517.

schen Kraft ist diejenige, die beim Widerstande = 1 den Strom = 1 hervorbringt. In dieser Einheit ist die elektromotorische Kraft eines meiner Paare Daniell's, im Mittelwerth sehr vieler Bestimmungen, die wenig von einander abweichen, = 47,16.

Nennen wir *c* und *r* die Lenz'schen Einheiten des Stroms und des Widerstands, ausgedrückt in Weber'schen Einheiten, so wird die elektromotorische Kraft *E* einer Daniell'schen Kette, ausgedrückt in denselben Einheiten, seyn:

$$E = 47{,}16 \,.\, c \,.\, r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nach meinen Versuchen ist der Werth von $E = 10258 \,.\, 10^7$.

und da man den von *c* aus den Angaben in der Abhandlung des Hrn. Lenz ableiten kann, so liefert die Formel (1) ein Mittel zur Berechnung von *r*, welches mehr Genauigkeit verspricht als das von Hrn. Holtzmann angewandte Verfahren. In der Rechnung des Hrn. Holtzmann wird nämlich der Werth von *r* abgeleitet einerseits aus den Dimensionen des Kupferdrahts, welcher die Widerstandseinheit des Hrn. Lenz ausmacht, und andrerseits aus dem Etalon des Hrn. Jacobi, bestimmt durch die Versuche des Hrn. Weber in der Annahme, dafs das Kupfer beider Drähte eine gleiche specifische Leitungsfähigkeit habe. Es ist indefs schon von mehren Physikern erkannt worden, dafs diese Annahme, besonders beim Kupfer, sehr von der Wahrheit abweichen kann.

Um *c* zu berechnen, habe ich alle die Versuche angewandt, in welchen Hr. Lenz die magnetischen Effecte des Stroms mit den elektrolytischen vergleicht. Da es schwer hält, den Genauigkeitsgrad, welchen die Messungen der verschiedenen chemischen Actionen erreichen können, *a priori* festzustellen, so habe ich einfach dem Mittel aus jeder Reihe ein der Anzahl der Versuche jeder Reihe proportionales Gewicht beigelegt. So fand ich, dafs die Lenz'sche Strom-Einheit minutlich

0,6847 Kubikcentim. Knallgas

d. h. sekundlich

$$0{,}0000006870 \text{ Grm. Wasserstoff}$$

entwickelt. Da das elektrochemische Aequivalent des Wasserstoffs

$$0{,}0000010418 \text{ Grm.}$$

ist, so findet man:

$$c = 0{,}6534.$$

Die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds lieferte auf der negativen Elektrode stündlich einen Niederschlag von:

$$0{,}07617 \text{ Grm. Kupfer.}$$

Nimmt man für das elektrochemische Aequivalent des Kupfers den Werth:

$$0{,}000033056 \text{ Grm.}$$

so findet man:

$$c = 0{,}6401.$$

Berücksichtigt man die Anzahl der zur Berechnung dieser beiden Werthe von c benutzten Versuche, welche für den ersteren 16 und für den letzteren 11 beträgt, so erhält man im Mittel

$$c = 0{,}6480.$$

Die Substitution dieses Werthes in der Gleichung (1) giebt:

$$r = 33568 . 10^5$$

als Werth der Lenz'schen Widerstands-Einheit, ausgedrückt in Weber'schen Einheiten.

Der Strom von der Intensität c, wenn er 4748,3 Zeitminuten den Leiter r durchläuft, entwickelt darin, nach der Gesammtheit der Versuche des Hrn. Lenz, eine Wärmemenge, die fähig ist, die Temperatur von 118 Grm. Alkohol von 0,7 specifischer Wärme um 1° R. zu erhöhen.

Diese Wärme-Entwicklung kommt sekundlich gleich

0,3624 Wärme-Einheiten (1^{mgr} Wasser, 1° C.)

und da die vom Strom entwickelte Wärme proportional ist dem Widerstande und dem Quadrat der Intensität, so repräsentirt diese Zahl den Werth von $\beta c^2 r$.

Man hat also:

$$\beta = \frac{0,3624}{(0,6480)^2 . 33568 . 10^5}$$

Der Werth dieser Constanten, berechnet, wie eben geschehen, nach den Versuchen von Lenz, ist folglich:

$$= 2,571 . 10^{-10}$$

Diese Zahl, weit entfernt die von Hrn. Holtzmann angegebene bedeutende Abweichung darzubieten, stimmt vielmehr fast genau mit der des Hrn. v. Quintus Icilius.

Eine andere Reihe von Versuchen, bei welchen das Calorimeter Wasser enthielt, liefert für β einen geringeren Werth. Die Berechnung dieser Versuche, welche in d. Ann. Bd. 51 S. 53 beschrieben sind, giebt

Reihe	I	$\beta c^2 r = 0,29895$	(6 Versuche)
»	II	$\beta c^2 r = 0,30400$	(10 »)
»	III	$\beta c^2 r = 0,30122$	(6 »)
»	V[1])	$\beta c^2 r = 0,29246$	(4 »)

also im Mittel

$$\beta c^2 r = 0,30042$$

woraus

$$\beta = 2,131 . 10^{-10}$$

Der erste Werth von β giebt für das mechanische Wärme-Aequivalent

$$A = 396,4$$

der zweite

$$A = 478,2$$

Das Mittel giebt das ziemlich genügende Resultat

$$A = 437,3.$$

Aus den Versuchen des Hrn. v. Quintus-Icilius ergiebt sich

$$A = 399,7$$

1) Die Reihe IV mufste ich ausschliefsen, weil sich in die Zahlen der Abhandlung des Hrn. Lenz sehr wahrscheinlich ein Druckfehler eingeschlichen hat, welcher sich auch in der Abhandlung befindet, wie sie im *Bullet. de l'Acad. de St. Petersbourg, Classe phys. math. T. II p.* 161 veröffentlicht ist. Man findet dort für den Widerstand r den Werth 1,527, während in den übrigen Reihen $r = 4,22$; 4,23; 4,24 und 4,21 ist. Mit $r = 1,527$ giebt die Berechnung der vierten Reihe; $\beta c^2 r = 0,8289$; mit dem mittleren Werth 4,22 dagegen $\beta c^2 r = 0,2998$, was wenig von dem Mittel der vier Reihen abweicht.

Die Versuche des Hrn. Joule, berechnet mit dem Werth der elektromotorischen Kraft einer Daniell'schen Kette, wie er aus meinen Messungen hervorgeht, geben:

$$A = 419{,}5$$

während man bei der theoretischen Berechnung des Werths von β angenommen hat:

$$A = 423{,}55$$

was für den genähertsten Werth gilt.

Die eben ausgeführte Berechnung beweist, dafs der bedeutende Unterschied zwischen dem theoretischen und dem von Hrn. Holtzmann aus den Versuchen des Hrn. Lenz abgeleiteten Werth von β keineswegs von einer mangelhaften Genauigkeit der Messungen des berühmten Petersburger Physikers herrührt. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dafs er der sehr grofsen Verschiedenheit zugeschrieben werden mufs, welche verschiedene Sorten Kupferdraht in ihrem Leitungsvermögen darbieten.

Bevor wir diese Notiz schliefsen, wollen wir noch bemerken, dafs sich in zwei anderen Abhandlungen des Hrn. Joule gleichfalls die erforderlichen Data zur Berechnung des mechanischen Wärme-Aequivalents mittelst der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette vorfinden. In einer Mittheilung an die Versammlung der Provinzial-Societät der Künste und Wissenschaften zu Utrecht, am 28. Juni 1858 habe ich unter anderen bewiesen [1]), dafs sich die elektromotorische Kraft einer Smee'schen Säule nach den von Hrn. Joule im *Philosoph. Magazine* 1841 *Vol.* 19, *p.* 267 veröffentlichten Versuchen genau auf dieselbe Weise berechnen läfst, welche ich für eine Daniell'sche Säule in der ersten Mittheilung über die mechanische Theorie der Elektrolyse (Diese Ann. Bd. 101, S. 543 u. ff. angewandt habe). Man findet so, im Mittel aus zwei Versuchen, für die elektromotorische Kraft einer Smee'schen Säule:

$$4670 \,.\, 10^7.$$

1) Siehe die Notiz: Ueber das Gesetz der galvanischen Wärme-Entwicklung, im nächsten Hefte dieser Annalen.

Am Ende der Abhandlung des Hrn. Joule findet sich eine Tafel über die numerischen Werthe der elektromotorischen Kräfte verschiedener Säulen, nach welcher das Verhältnifs der elektromotorischen Kräfte der Daniell'schen und der Smee'schen Säule ist 3,58 : 1,54. Demzufolge ist die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette

$$10850 \,.\, 10^7.$$

Wählt man den Werth von β und darauf den des mechanischen Wärme-Aequivalents, welches eins der Elemente der Rechnung ist, dergestalt, dafs diese Zahl mit $10258 . 10^7$ zusammenfällt, so findet man:

$$A = 400.$$

Man kann keine gröfsere Genauigkeit, als diese Zahl darbietet, erwarten, weil, wie man weifs, die elektromotorische Kraft einer Smee'schen Säule nicht immer constant ist, und überdiefs das Verhältnifs dieser Kraft zu der der Daniell'schen Kette nur approximativ bestimmt worden ist.

Eine andere Abhandlung des Hrn. Joule in den *Memoirs of the Literary and Philosophical Society at Manchester, Vol. VII* enthält viel genauere Angaben. Man liest daselbst p. 94.

» *I have ascertained by the very carefull experiments given in the first three numbers of the table, that the intensity of a Daniells cell, such as I used, is equivalent to* 6°,129 *of heat per degree of current.* «

Aus den von Hrn. Joule in seiner Abhandlung gegebenen Erläuterungen geht hervor, dafs diese Definition folgendermafsen auszulegen ist. Wenn ein Strom, dessen Intensität gleich ist der Einheit des Hrn. Joule, eine Stunde lang eine Kette durchläuft, in welcher ein Daniell'sches Element als Rheomotor functionirt, so entwickelt er in der gesammten Kette eine Wärmemenge, welche fähig ist, die Temperatur eines Pfundes (*avoir du poids*) Wasser um 6°,129 F. zu erhöhen. Die Wärme-Einheit des Hrn. Joule zerlegt stündlich 9 Gran Wasser und entwickelt also 1 Gran Wasserstoff. Da die chemische Action, welche der Ent-

wicklung eines Grans Wasserstoff entspricht, die Temperatur von 7000 Gran Wasser um 6°,129 F. zu erhöhen vermag, so würde der Strom, welcher ein Milligrm. Wasserstoff erzeugte, die Temperatur von 7000 Milligrm. Wasser um dieselbe Gröfse erhöhen, d. h. eine Wärmemenge entwickeln gleich:

23830 Wärme-Einheiten (1 Milligrm. Wasser, 1° C.)

Man braucht also nur diese Zahl mit dem elektro-chemischen Aequivalent des Wasserstoffs in Milligrammen zu multipliciren, um die Wärmemenge zu erhalten, welche die Weber'sche Strom-Einheit während einer Sekunde in dem Kreise eines Daniell'schen Elements entwickelt. So erhält man für die Constante, welche ich vorgeschlagen habe elektrothermisches Aequivalent der Säule zu nennen:

24,83 Wärme-Einheiten (1 Milligrm. Wasser, 1° C.).

Multiplicirt man diese Zahl mit dem Werthe einer Wärme-Einheit, ausgedrückt in absoluten Arbeits-Einheiten, d. h. mit $\frac{1}{\beta}$, so erhält man das elektrodynamische Aequivalent der Säule oder die elektromotorische Kraft berechnet in Weber'schen Einheiten.

Man wird also haben:

$$24{,}83 \cdot \frac{1}{\beta} = 10258 \cdot 10^{7}$$

$$\beta = 2{,}420 \cdot 10^{-10}$$

Daraus ergiebt sich für das mechanische Wärme-Aequivalent:

$$A = 421{,}1.$$

Diese Zahl fällt fast genau zusammen mit 419,5, die früher mittelst anderer Versuche des Hrn. Joule gefunden ward. Sie entfernt sich auch nicht mehr von dem best festgestellten Werth, als es ihr wahrscheinlicher Fehler mit sich bringt. In der That schliefst Hr. Helmholtz [1]) aus der Prüfung der Fehlerquellen der Versuche des Hrn. Joule, welche ihm die Zahl 423,55 lieferten, dafs man den wahr-

1) Monatsberichte der Berlin. Acad. 6. Jahrg. S. 586.

scheinlichen Fehler dieser Zahl auf ein halbes Procent ihres Werthes anschlagen kann.

Der Genauigkeitsgrad, dessen die galvanischen Messungen des mechanischen Wärme-Aequivalents fähig zu seyn sich erweisen, verdient Beachtung, besonders weil man die bedeutendste Fehlerquelle noch beträchtlich wird verringern können. Wie bei allen calorimetrischen Versuchen ist es besonders die für die Erkaltung des Calorimeters anzubringende Berichtigung, die zu einiger Unsicherheit Anlaſs giebt. Nun liefert der galvanische Strom ein sehr geeignetes Mittel, um sie fast gänzlich verschwinden zu machen. Gesetzt das Calorimeter sey in den inneren Raum eines andern ringförmigen Calorimeters so gestellt, daſs seine äuſsere Oberfläche getrennt sey von dem inneren Ringe des zweiten durch eine ruhende Luftschicht. Bringen wir nun in dem zweiten Calorimeter einen Leiter an, der von demselben Strom durchflossen wird, welcher die Wärme-Entwicklung im innern Calorimeter hervorbringt, so wird es leicht seyn, diese Leiter so einzurichten, daſs die Temperatur-Erhöhungen gleich werden in beiden Calorimetern. Dazu reicht es hin, das Verhältniſs der Widerstände beider Leiter gleich zu nehmen dem Verhältniſs der Wärmecapacitäten der respectiven Calorimeter. In diesem Falle würde die Nothwendigkeit einer Berichtigung für die Erkaltung vermieden seyn, wenn das äuſsere Calorimeter das innere möglichst von allen Seiten umhüllte. Freilich wird die Gleichheit der beobachteten Temperatur-Erhöhungen nicht strenge erreicht werden, weil das äuſsere Calorimeter einen Theil seiner Wärme durch Ausstrahlung verlieren wird. Allein es ist klar, daſs der Einfluſs dieses Verlustes auf die Temperatur des innern Calorimeters nur sehr schwach seyn und in die Verhältnisse eines Fehlers zweiter Ordnung eintreten kann. Ueberdieſs wird es immer möglich seyn, durch Vergröſserung des Widerstandes des Leiters im äuſseren Calorimeter die Temperatur-Gleichheit innerhalb viel engerer Gränzen zu halten. Diese Vorrichtung beruht auf demselben Princip wie das compensirende Calorimeter des Hrn.

Person, weicht aber darin von ihm ab, dafs die Compensation im Voraus geregelt werden kann, also das schwierige Probiren während des Versuches vermieden wird.

XI. *Das Gesetz der elektrischen Schlagweite; Entgegnung von P. Riefs.*

Im 106. Bande der Annalen S. 649 habe ich den Formeln, die Hr. Rijke aus seinen, in demselben Bande mitgetheilten, schätzbaren Versuchen über die Schlagweite abgeleitet hatte, eine rein praktische Bedeutung beigelegt, das heifst sie als dienlich bezeichnet, die mit Elektroden gebräuchlicher Form und Gröfse gefundenen Schlagweiten von der mittleren elektrischen Dichtigkeit der Batterie abhängig darzustellen. Indem ich jenen Formeln eine theoretische Bedeutung absprach, glaubte ich vollkommen im Einverständnisse mit Hrn. Rijke zu seyn, welcher die, unbestreitbar die Schlagweite verändernde, Influenz in seiner Abhandlung nicht erwähnt, und eine Formel, die er S. 418 für theoretisch gänzlich unzulässig erklärt, dennoch an allen seinen Versuchen prüft und erst S. 452 aus nur praktischem Grunde verwirft. Ich habe also, um meine Meinung zu wiederholen, das schon von meinen Vorgängern angenommene Gesetz der Proportionalität der Schlagweite mit der mittleren Dichtigkeit der Batterie als das wirkliche Gesetz genommen, das aber durch die Influenz der Elektroden auf einander eine nothwendige Störung erfährt, daher niemals streng in den Versuchen gefunden werden kann, und habe zur Darstellung der Versuche die Rijke'schen Formeln, und zwar nicht ausschliefslich die Formel der Hyperbel empfohlen. Hiergegen hat sich Hr. Rijke ausgesprochen und, wenn ich ihn recht verstehe (diese Annalen Bd. 107 S. 482), so erblickt er in der Formel der Hyperbel das wirkliche Gesetz, das

die Abhängigkeit der Schlagweite von der mittleren Dichtigkeit der Batterie, also abgesehen von der Influenz, für Elektroden jeder Form und Gröfse ausdrückt. Zur Verwerfung des alten Gesetzes soll der Beweis führen, dafs die angestellten Versuche dem Gesetze der Proportionalität widersprechen, auch wenn man die bekannten Wirkungen der Influenz in Anschlag bringt; doch ist dieser Beweis nicht gelungen. Hr. Rijke sieht nämlich einen unlösbaren Widerspruch mit dem Gesetze der Proportionalität darin, dafs in seinen Versuchen die Schlagweiten in gröfserem Verhältnisse steigen, als die beobachteten Dichtigkeiten, welchen Umstand ich nicht übersehen, sondern ausdrücklich S. 651 meiner Bemerkung erwähnt habe. Nur ist mir diese Abweichung von dem Gesetze nicht auffallend gewesen. In einem Aufsatze über die elektrischen Pausen (diese Annalen Bd. 99 S. 1) habe ich gezeigt, dafs der elektrische Funke erst einige Zeit später ausbricht, als die Elektroden die dazu nöthige Dichtigkeit erlangt haben, und dafs, wenn diese Dichtigkeit durch Influenz gesteigert worden, vor dem Funken eine Glimmentladung eintreten kann, durch welche die Dichtigkeit vermindert wird, und zwar um mehr, als sie durch die Influenz zugenommen hatte. Wendet man diese Erfahrung auf die Elektroden der Batterie an, so folgt, dafs die mittlere Dichtigkeit der Batterie vor dem Ausbruche des Funkens vermindert werden, und eine gemessene Schlagweite mit einer geringeren mittleren Dichtigkeit eintreten kann, als beobachtet worden. Ohne den durch die Glimmentladung eintretenden Verlust an Dichtigkeit würden die Schlagweiten der Batterie in kleinerem Verhältnisse steigen, als die beobachteten Dichtigkeiten, und wahrscheinlich wird auch dieser Fall mit geeigneten Elektroden sich aufzeigen lassen; mit jenem Verluste mufs das Entgegengesetzte stattfinden. Denn es seyen z. B. die bei den Schlagweiten 1 und 2 beobachteten mittleren Dichtigkeiten der Batterie 1 und δ, und es bezeichnen a und b bezüglich die vor dem Eintritte des Funkens verschwundenen Theile dieser Dichtigkeiten, so ist nach dem Gesetze der Proportionalität der

Schlagweite mit der Dichtigkeit $\delta = 2 . \frac{1-a}{1-b}$. Der Verlust a ist aber stets gröfser als b, weil bei a die Elektroden in der Entfernung 1, bei b in der Entfernung 2 standen und die stärkere Influenz bei der kleineren Entfernung stattfindet, und es wird daher δ kleiner als 2 seyn. Der Gang der von Hrn. Rijke beobachteten Dichtigkeiten widerspricht also keineswegs den bekannten Wirkungen der Influenz, und es ist daher kein Grund vorhanden, das bisher geltende Gesetz der Schlagweite zu verwerfen.

Die vor dem Eintritte des Funkens durch Glimmentladung herbeigeführte Abnahme der Dichtigkeit ist nicht an der Batterie, sondern, was keinen Einwurf abgeben kann, an dem Conductor der Elektrisirmaschine nachgewiesen worden, hier aber in der auffallendsten Weise. Als nämlich die Schlagweite zwischen einer Kugel und einem abgestumpften Kegel von bestimmten Dimensionen gesucht wurde, fand sich eine Reihe von Entfernungen der Elektroden (zwischen $\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{7}$ Zoll), bei welchen die Dichtigkeit des Conductors unter die für Funken solcher Länge nöthige Gröfse gesunken war, so dafs keine Funken erschienen. Dafs aber der Conductor die für diese Funken nöthige Dichtigkeit wirklich besessen und nur, ehe der Funke ausbrechen konnte, durch eine durch Influenz hervorgebrachte Glimmentladung verloren hatte, wurde dadurch bewiesen, dafs eine Schwächung der Influenz zwischen den nächsten Punkten der Elektroden durch Näherung der Hand an dieselben, die Funken unfehlbar erscheinen liefs. Wenn in diesem Falle die Influenz ein jedes Gesetz der Schlagweite zunichte macht, so wird man ihr wohl beimessen dürfen, dafs sie in den Batterieversuchen Abweichungen von dem Gesetze der Proportionalität hervorbringen kann, welche die Beobachtungsfehler übersteigen. Das von Hrn. Rijke vorgeschlagene Gesetz der Schlagweite, auf die erwähnten Versuche am Conductor angewendet, würde so lauten: Bei Anwendung einiger Elektroden (Kugeln, Scheiben) wird die Abhängigkeit der Schlagweite von der mittleren Dichtigkeit des

elektrisirten Körpers durch die Gleichung der Hyperbel ausgedrückt, bei andern Elektroden (Kugel und Kegel) tritt eine Störung des Gesetzes durch die Influenz ein, die zur Aufhebung der Schlagweite gesteigert werden kann. Ich glaube, dafs wir folgerichtiger und deshalb naturgemäfser sagen: die Schlagweite ist der mittleren Dichtigkeit des elektrisirten Körpers proportional; diefs Gesetz wird bei Elektroden jeder Form und Gröfse mehr oder weniger durch die Influenz gestört, welche die Elektroden auf einander ausüben, und diese Störung kann in besondern Fällen so weit gehen, dafs nicht nur das Gesetz der Schlagweite, sondern die Schlagweite selbst gänzlich aufgehoben wird.

XII. *Freiherr K. v. Reichenbach gegen Dr. M. Hörnes. Sendschreiben an Hrn. Prof. Dr. J. C. Poggendorff von W. Haidinger.*

In dem am 18. Juni d. J. geschlossenen Hefte dieser Annalen (Bd. 107, S. 356) lese ich eine Anklage des Freiherrn K. v. Reichenbach gegen meinen hochverehrten Freund, den gegenwärtigen Director des K. K. Hof-Mineraliencabinetes in Wien, Hrn. Dr. M. Hörnes, in welcher er seinem Unmuthe Luft macht, weil man ihn bei seinen Studien über Meteoriten nicht in der von ihm beanspruchten Weise aufgenommen habe. Ich fühle mich verpflichtet, vielen der Angaben und ungünstigen Aeufserungen des besagten Freiherrn entgegenzutreten, und die angelegentlichste Bitte zu stellen, auch meine Mittheilung möge, ungeachtet sie nicht einem eigentlich wissenschaftlichen Gegenstande gewidmet ist, doch freundlich aufgenommen werden. In erster Linie verbindet mich schon dazu ein Versprechen, das ich unter dem 23. April d. J. in einem Schreiben an den Freiherrn v. Reichenbach selbst ablegte, als er mir in ähnlicher Weise schriftlich geklagt hatte. Die Zeit ist

gekommen, wo ich mein Wort auslösen mufs. Ich schrieb: »Was meine Erfahrung betrifft und die so vieler meiner Freunde und Arbeitsgenossen, so werde ich immer verpflichtet seyn, Freund Hörnes in Schutz zu nehmen, wenn er öffentlich oder privatim angegriffen würde, und nachtheilige Schilderungen zu meiner Kenntnifs kämen. Ich kann der Wahrheit gemäfs, auch hier nur das Beste, Empfehlenswertheste sagen.« Als in einem spätern Schreiben des Freiherrn v. Reichenbach vom 28. April sich die Stelle fand: »Aber ich werde ihm öffentlich auf solche Mifshandlung antworten; ich kann schon im Interesse unser Aller« dem [1]) »nicht den Lauf lassen u. s. w.«, antwortete ich unter dem 30sten. »Wenn E. H. irgendwo gegen Hörnes öffentlich auftreten, so bitte ich Sie, nicht anzunehmen, dafs es »Im Interesse unser Aller« geschehe. Ich kann wirklich von Hörnes nur Gutes sagen, und werde es auch sagen!« Ich fügte aber noch hinzu: Ich bin fest überzeugt, wären Eurer Hochwohlgeboren frühere Beziehungen zu dem K. K. Hof-Mineraliencabinete ganz ähnlich den meinigen gewesen, Hörnes würde für Studien an Meteoriten Ihre freundliche Hülfe mit offenen Armen aufgenommen haben, so wie es bei mir der Fall ist, der ich doch weit nicht an Erfahrung und Kenntnifs Ihnen nahe komme. Daher mufs ich das fragliche Verhältnifs und Ereignifs als eine Ausnahme betrachten u. s. w. Ich wollte dadurch den Freiherrn v. Reichenbach auf frühere, und zwar durch ihn selbst, wenig freundlich gestaltete Beziehungen aufmerksam machen, deren er sich wohl noch erinnern konnte, wo ihm der Vorgänger meines hochverehrten Freundes Hörnes, der verewigte Custos Partsch, eben auch »mit äufserster Gefälligkeit« eine Anzahl der werthvollsten Gegenstände aus dem K. K. Hof-Mineraliencabinete in »sein Arbeitszimmer« zu Studien anvertraut hatte, genau so wie Freiherr v. Reichenbach diefs billig von meinem edlen Freunde Gustav Rose rühmt, selbe

1) Ich unterdrücke das an dieser Stelle von dem Freiherrn v. Reichenbach angewendete Kraftwort.

aber dann am Ende nur nach zweimaligen Mahnschreiben in wenig freundlicher Weise zurückgesandt erhielt. Alles diefs lebte noch frisch in meines Freundes Hörnes Erinnerung, und es ist gewifs Niemand so streng, es dem *verantwortlichen* Director eines Museums dieser Art zu verargen, wenn er an ihn gestellte Anforderungen von Personen, die sich schon an der Sammlung selbst einen üblen Credit erworben haben, der Vorgeschichte derselben entsprechend aufnehmen mufs. Freiherr v. Reichenbach, aller Achtung für so manche gute, geniale wissenschaftliche Arbeit unbeschadet, besitzt in unserem Wien kein so umfassendes persönliches Ansehen, dafs man überall seinen Anmafsungen unbedingt Folge leisten sollte. Ich kann billig das »uns« hier mit besserem Fuge setzen als Freiherr v. Reichenbach, wo er mit dem Ausdrucke »wir« und »uns« ironisch Wien und Berlin einander gegenüber stellt. Wir Oesterreicher und Wiener verherrlichen uns nicht durch seine Landsmannschaft, auch gehört er uns seiner Geburt nach nicht an, wenn er auch in Folge der Anlage seines Vermögens, das er sich in Oesterreich mit seinem Talent und seinen Kenntnissen durch erfolgreiche Operation erwarb, bei uns seinen Wohnsitz nahm. Wenn daher Freiherr v. Reichenbach sich der Ausdrücke »wir« und »uns« bedient, so bleibt ungewifs, wie viel man davon anzunehmen, wie viel abzulehnen wünschen werde. Mit Manchem davon werden, was seine nächsten persönlichen gesellschaftlichen Verhältnisse betrifft, diejenigen am wenigsten übereinstimmen. welche sie am genauesten kennen.

In meinem Briefe an Freiherrn v. Reichenbach hatte ich geschrieben, ich könne seine »so bitter kampfbereite Gesinnung gegen meinen hochverehrten Freund Hörnes — ich hoffe mir ihn immer als solchen zu erhalten — ungeachtet die mir gemachten Mittheilungen doch nicht recht einsehen. Ich möchte lieber gerne in vermehrter Ruhe meinen älteren Tagen entgegen gehen.« — Gewifs ruft die Zeit diefs den 71 vollendeten Jahren des Freiherrn von Reichenbach eben so gut zu, als meinen 64. Wenn

aber ein hochverehrter Freund vor einem hochachtbaren Publicum, wie die Männer und Verehrer deutscher Wissenschaft, die Leser der gegenwärtigen Annalen es sind, angeschwärzt und verdächtigt wird durch Verdrehungen, Uebertreibungen und unrichtige Darstellung des Vorgefallenen, wobei noch mancherlei Seitenhiebe nicht gespart werden, dann ist es Pflicht bis an das Ende des Lebens, dem ungerechtfertigt angegriffenen Freunde das Wort zu sprechen, um den Eindruck der Anklage, an dem Orte, wo sie erfolgte, möglichst zu mildern oder aufzuheben. Gewiſs Freiherr v. Reichenbach hätte es vermeiden können, und wenn es ihm bloſs um Wissenschaft zu thun war, auch vermeiden sollen, durch Angriffe auf meinen hochverehrten Freund Hörnes selbst, dessen »ächte Humanität« ich selbst und viele Freunde fortwährend zu rühmen Ursache haben, und mit ihm auch auf die nun längst verewigten Freunde Partsch, v. Schreibers, und das K. K. Hof-Mineraliencabinet überhaupt, — am Ende doch nur sich selbst bloſs zu stellen. Mir blieb keine Wahl, ich durfte nicht zurückbleiben, meine Stimme zur Abwehr zu erheben.

Aber wenn ich selbst jetzt noch Vieles gegen den Freiherrn v. Reichenbach mit Stillschweigen übergehe, so darf ich nicht unterlassen ihm für den wissenschaftlichen Theil seiner Mittheilungen zu danken, ohne übrigens auch hier mit ihm in allen Richtungen übereinzustimmen. Das Numerische, wenn auch, in seiner Art, eigenthümlich redigirt, kann immerhin eine werthvolle Vergleichungstafel genannt werden, die auch wir benutzen werden. Unter »wir« möchte ich mir erlauben hier Hrn. Director Hörnes und mich selbst zu verstehen, und als unseren Zweck, ganz entgegengesetzt den Angriffen des Freiherrn v. Reichenbach, eine wissenschaftliche Förderung der Interessen der Meteoritensammlung unseres K. K. Hof-Mineraliencabinets und der Meteoritenstudien selbst.

Ich darf wohl den gegenwärtigen Augenblick benutzen, um alle hochverehrten Freunde dieses anziehenden Gegen-

standes auf das Verzeichnifs der in dem K. K. Hof-Mineraliencabinete aufbewahrten Exemplare von 137 Fällen oder Fundorten aufmerksam zu machen, das ich am 7. Januar 1859 der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien vorlegte und das ich in verschiedenen Richtungen zu vertheilen mich bestrebe. Gern werde ich Freunden auf Verlangen Separat-Abdrücke übersenden. Dieses Verzeichnifs wünschen wir als Grundlage zu fernerer Erweiterung zu benutzen, um durch Ankauf oder Tausch neue Erwerbungen für unser K. K. Hof-Mineraliencabinet einzuleiten.

Wahrer Fortschritt entbehrt wohl manchmal glänzender Anerkennung; er ist selbst böswilligen Urtheilen Preis gegeben, aber er bewährt sich doch gewifs am Ende auf das Rühmlichste. Diefs sey auch unser Ziel.

Wien, den 20. Juli 1859.

XIII. *Ueber die Einrichtung des Polarisations-Mikroskops zum Behufe der Untersuchung organischer Körper;*

von Hugo von Mohl,
Professor der Botanik in Tübingen.

Dafs bei mikroskopischen Untersuchungen organischer Körper so äufserst selten Anwendung vom polarisirten Lichte gemacht wird, hat seinen Grund wohl hauptsächlich darin, dafs die deutschen und französischen Optiker, deren Instrumente auf dem Continente beinahe ausschliefslich im Gebrauche sind, dem Polarisationsmikroskope eine höchst unvollkommene Einrichtung geben, so dafs dasselbe völlig untauglich ist, in solchen organischen Gebilden, welche nur schwach auf das polarisirte Licht wirken, ihr Vermögen

das Licht doppelt zu brechen zu erkennen. So gelang es, um nur einige Beispiele anzuführen, Ehrenberg nicht, diese Eigenschaft an den Schuppen auf den Blättern von *Olea europaea* und an den Kieselpanzern der Diatomeen zu erkennen; so konnte Schacht an der primären Haut der Pflanzenzellen keine doppelte Brechung finden, und Pereira, der sich doch so vielfach mit dem polarisirten Lichte beschäftigt hatte, war sogar nicht im Stande ein schwarzes Kreuz auf den Amylumkörnern des Reifses zu sehen, während diese Objecte in meinem Polarisationsmikroskope die schönsten Bilder geben, so dafs ich im Stande bin bei *Pleurosigma angulatum* die Streifen nicht nur ebenso gut, wie bei der Beleuchtung mittelst des gewöhnlichen Lichtes in Punkte aufzulösen, sondern auch die sechseckige Form der letzteren deutlich zu erkennen. Unter diesen Umständen werde ich vielleicht Manchem durch die Angabe der höchst einfachen Mittel, durch welche die Leistungen des Polarisationsmikroskopes gesteigert werden können, keinen unangenehmen Dienst erweisen.

Gleich die ersten Versuche, dieses Instrument bei phytotomischen Untersuchungen zu benutzen, zeigten mir, dafs ein helles und deutliches Bild nur dann zu erlangen ist, wenn das Object einem möglichst concentrirten polarisirten Lichte ausgesetzt wird. Die Nothwendigkeit hievon erhellt auch aus dem Umstande, dafs von dem durch den Beleuchtungsspiegel »in das Mikroskop reflectirten Lichte« auf seinem Wege durch den Polarisationsapparat nothwendigerweise drei Viertheile verloren gehen, ein Verlust, welcher sich in der Wirklichkeit durch die an den vielen Gläsern des Mikroskops stattfindenden Reflexionen noch bedeutend steigern mufs. Rechnet man noch hinzu, dafs (wenn dieser Ausdruck erlaubt ist) die depolarisirende Wirkung der meisten organischen Gebilde um sehr vieles schwächer ist, als die der unorganischen Krystalle, so ist wohl erklärlich, dafs die ersteren nur ein mattes und unvollkommenes Bild geben, oder auch ganz unsichtbar bleiben, wenn man nicht eine

sehr intensive Beleuchtung anwendet. Die Erfahrung zeigte mir auch, dafs man die Intensität des Lichtes kaum zu übertreiben im Stande ist; ich nahm daher bei der Auswahl aller bei der Zusammensetzung meines Instruments verwendeten Theile vor allem Rücksicht darauf, möglichst viel Licht zu erhalten.

Aus diesem Grunde und zugleich um farbloses Licht zu erhalten, verwarf ich jede Anwendung von Turmalinen oder von Herapathit und bediene mich der Nicol'schen Prismen.

Was zunächst den Polarisationsapparat selbst anbetrifft, so ist es von Vortheil, als Polarisator einen Nicol von ziemlich bedeutenden Dimensionen zu verwenden, durch welchen man einen breiten Büschel polarisirten Lichtes zum Objecte leiten kann. Man würde sich jedoch täuschen, durch einen grofsen Nicol eine hellere Beleuchtung des Objectes zu erhalten, als durch einen kleinen; denn wenn das aus dem Nicol ausgetretene polarisirte Licht durch die später zu besprechenden Condensatoren auf dem Objecte zu einem glänzenden Lichtbilde zusammengezogen wird, so ist dieses gleich hell, es mag ein gröfserer oder kleinerer Nicol verwendet werden; dagegen richtet sich die Gröfse dieses Bildes nach der Gröfse des Querdurchschnittes des angewendeten Nicols und es tritt deshalb bei der Verwendung eines zu kleinen Nicols der Uebelstand ein, dafs nur ein kleiner in die Mitte des Gesichtsfeldes fallender Theil des Objects beleuchtet ist, was die Beobachtung erschwert. Es ist jedoch nicht nöthig einen Nicol von ungewöhnlich grofsen Dimensionen zu verwenden; ein Querdurchmesser von 10 bis 12‴ genügt allen Anforderungen. Da jedoch ein Nicol von dieser Gröfse bereits eine Länge von ein paar Zollen besitzt, so setzt die Verwendung desselben voraus, dafs das Stativ einen hinreichenden Raum zwischen dem Beleuchtungsspiegel und dem Objecttische gewährt, um nicht nur den Nicol, sondern auch den Condensator aufzunehmen. Die Entfernung der genannten Theile des Stativs darf daher in keinem Fall kleiner, als 4″ seyn. Der Gebrauch

eines kleinen Stativs, wie es sich bei den meisten Mikroskopen findet, erlaubt daher den Gebrauch eines grofsen Nicols nicht.

Hinsichtlich der Stellung des polarisirenden Nicol entsteht die Frage, ob es gleichgültig sey, in welcher Richtung seine schiefen Endflächen zur Ebene des Beleuchtungsspiegels stehen, oder ob eine bestimmte Stellung des horizontalen Querdurchmessers seiner rhombischen Endflächen zur horizontalen Drehungsaxe des Spiegels festzuhalten sey. Wenn man nämlich sämmtliche Gläser aus dem Mikroskope entfernt, auf die Ocularröhre einen Nicol aufsteckt und den Beleuchtungsspiegel gegen den Himmel wendet, so wird man bei Drehung des Nicols finden, dafs das vom Beleuchtungsspiegel in das Mikroskop reflectirte Licht in ziemlichem Grade polarisirt ist und dafs eine merkliche Verdunklung eintritt, wenn der Querdurchmesser der rhombischen Endfläche des Nicols parallel mit der horizontalen Drehungsaxe des Spiegels und somit auch mit dem Fenster, durch welches das Licht einfällt, steht. Man wird deshalb nothwendigerweise, wenn man den polarisirenden Nicol in dieser Lage unter dem Objecte fixirt, dem letzteren weniger Licht zuschicken, als wenn man den Nicol um einen rechten Winkel dreht, und ihn während der Beobachtung in dieser Lage erhält. Ein sehr wichtiges Moment bildet übrigens dieser Umstand nicht, indem bei der hellen Beleuchtung, für die man unter allen Umständen sorgen mufs, der durch eine minder günstige Stellung des Polarisators verursachte Lichtverlust für die Helligkeit des Bildes von weit geringerer Bedeutung ist, als man anfänglich vermuthen sollte.

Den analysirenden Nicol bringen viele Optiker in der Mikroskopröhre unmittelbar hinter dem Objective an. Allerdings wird hierdurch der Vortheil erlangt, dafs man nicht gehindert ist, das Auge unmittelbar ans Ocular zu bringen und mit Bequemlichkeit das ganze Gesichtsfeld zu übersehen. Diesem an und für sich nicht bedeutenden Vortheile stehen dagegen entschiedene Nachtheile gegenüber, vor allem der Umstand, dafs man der Schärfe des mikroskopischen Bildes

mehr oder weniger schadet, wenn man das Licht zwischen Objectiv und Ocular durch einen so massenhaften Körper, wie ein Nicol ist, dessen Flächen noch überdiefs in der Regel nicht mit vollster Genauigkeit eben geschliffen sind, gehen läfst. Es ist deshalb unstreitig besser, den Nicol über dem Oculare anzubringen, wo er der Schönheit des Bildes weit weniger schadet. Die Einwendung, man beschränke dadurch das Gesichtsfeld, ist ohne Bedeutung, indem es leicht ist einen Nicol zu finden, bei dessen Anwendung diese Beschränkung des Gesichtsfeldes gar nicht, oder nur am äufsersten Rande desselben stattfindet, woraus kein nennenswerther Nachtheil hervorgerufen wird. Fafst man den Nicol in eine auf das Ocular aufzusteckende Röhre, so hat man überdiefs den Vortheil, denselben beliebig um seine Axe drehen und auf die schnellste Weise entfernen und wieder aufsetzen zu können, während die Einsetzung des Nicols in die Mikroskopröhre und die Drehung desselben in der letzteren eine complicirtere und in der Anwendung zeitraubendere Vorrichtung nöthig macht.

Gehen wir zum mikroskopischen Apparat über, so ist auch bei diesem möglichste Lichtstärke erste Bedingung eines guten Erfolges. Diesen Umstand hat man vor allem beim Beleuchtungsapparate ins Auge zu fassen. Was den zum Auffangen des Lichtes bestimmten Spiegel betrifft, so kann man sich eines gewöhnlichen Planspiegels bedienen, allein es gewährt immerhin einen nicht zu verachtenden Vortheil, statt desselben ein nicht zu kleines Glasprisma, dessen Querschnitt ein gleichseitiges Dreieck darstellt, zu verwenden. Es genügt den Flächen desselben eine Länge und Breite von 15 bis 18‴ zu geben.

Unumgänglich nothwendig dagegen ist es, das aus dem polarisirenden Nicol austretende parallele Licht auf dem Objecte stark zu concentriren. Das geeignetste Mittel hiezu bietet wohl die Anwendung eines achromatischen aus drei Linsen bestehenden Condensators von etwa 3‴ Brennweite und grofsem Oeffnungswinkel, von der Art, wie sie sich an den grofsen englischen Mikroskopen finden. Blendungen

an demselben anzubringen, wäre für den vorliegenden Zweck nur schädlich, dagegen versteht es sich von selbst, dafs der Condensator in der Richtung der Mikroskopaxe verstellbar seyn mufs, um seinen Focus genau auf das Object einstellen zu können. Amici, den ich um seinen guten Rath bat, im Fall dafs er an meiner Einrichtung etwas zu verbessern wüfste, schrieb mir, dafs das nicht der Fall sey; er glaube, ich müsse auf weitere Verbesserung meines Instruments Verzicht leisten, ich möchte aber doch statt des achromatischen Condensators die Anwendung einer aus farblosem Flintglase geschliffenen, halbkugelförmigen, mit der convexen Seite nach unten gewendeten Linse von 5‴ Durchmesser versuchen. Das Resultat war allerdings bei Beleuchtung mit dem gewöhnlichen Tageslichte ein durchaus günstiges und stand dem durch verschiedene achromatische Condensatoren erhaltenen keineswegs nach; allein bei der unten zu beschreibenden Anwendung von Sonnenlicht zur Beleuchtung gewährte diese Linse keinen Ersatz für den achromatischen Condensator. Wenn das Polarisationsmikroskop ein gutes Bild geben soll, so mufs die Concentration des Lichtes auf dem Objecte so stark seyn, dafs zarte durchsichtige Präparate, wie man sie für die Zwecke der Pflanzenanatomie herstellt, ehe man den Ocularnicol aufsteckt, in dem hellen Lichte des Gesichtsfeldes beinahe völlig verschwinden; eine Beleuchtung, wie man sie bei gewöhnlichen mikroskopischen Beobachtungen anwendet, ist vollkommen unzureichend und die Meinung, mit derselben auch bei dem Polarisationsmikroskop auskommen zu können, der hauptsächlichste Grund von dem geringen Erfolge, welchen die meisten Beobachter haben.

Was die Objective anbetrifft, so wird derjenige Beobachter, welchem eine Auswahl derselben zu Gebote steht, wohl daran thun, nur die lichtstärksten derselben zu benutzen. Für schwächere Vergröfserungen, etwa bis zu 200maliger Linearvergröfserung, leisten die besseren deutschen Objective, z. B. die No. 1 und 2 eines Kellner'schen Mikroskopes, alles was man wünschen kann; allein

bei höheren Vergröfserungen, für welche Objective von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{12}$" Aequivalentbrennweite erforderlich sind, tritt der Vorzug der englischen Objective, namentlich der von Ross verfertigten, in überraschendem Grade hervor. Die stärksten Objective wird man natürlicherweise nur bei den zartesten Objecten, an denen man noch ein feines Detail untersuchen will, benutzen; allein bei gut geleiteter Beleuchtung gewähren sie noch vollkommen ausreichendes Licht, um die schwierigsten Objecte deutlich sehen zu können.

Wenn es dem Gesagten zu Folge nöthig ist, bei der Einrichtung des Polarisationsmikroskopes bei der Wahl eines jeden einzelnen Bestandtheiles des Instrumentes Rücksicht auf möglichste Lichtstärke zu nehmen, so versteht es sich auch von selbst, dafs bei den Beobachtungen eine gleiche Rücksicht auf die Wahl der zur Beleuchtung dienenden Lichtquelle zu nehmen ist.

Wenn es sich nicht um die Anwendung einer über 200 bis 300 Durchmesser steigenden Vergröfserung handelt, und wenn die der Untersuchung unterworfenen Objecte noch in einem ziemlich hohen Grade auf das polarisirte Licht einwirken, wie dieses z. B. bei den Membranen der meisten Pflanzenzellen, bei den Fasern von Spiralgefäfsen, bei Amylumkörnern der Fall ist, dann ist es vollkommen ausreichend, den Beleuchtungsspiegel wie bei gewöhnlichen mikroskopischen Beobachtungen gegen den freien Himmel zu richten, und ich war selbst an manchen ziemlich trüben Wintertagen nicht gehindert, solche Untersuchungen zu machen. Ein weit günstigeres Resultat wird man freilich erhalten, wenn man an solchen Tagen, an welchen die Sonne mit voller Klarheit scheint, den Beleuchtungsspiegel gegen einen nicht weit von der Sonne entfernten Theil des Himmels richtet. Die Auffassung des Lichtes von weifsen Wolken gewährt ebenfalls eine gute helle Beleuchtung, wenn sie gleich wegen des beständigen Wechsels der Helligkeit mit vielen Störungen der Beobachtung und Anstrengung der Augen verbunden ist. Diese Beleuchtungsarten reichen dagegen bei sehr schwierigen Objecten nicht mehr aus, bei

welchen entweder die Anwendung sehr starker Objective nöthig ist, oder welche nur sehr schwach auf das polarisirte Licht einwirken; ich konnte z. B., um ein sehr bekanntes Object anzuführen, bei der Beleuchtung mittelst des gewöhnlichen Tageslichtes zwar mit der gröfsten Deutlichkeit erkennen, dafs die Kieselpanzer von Pleurosigma angulatum zwar das Licht doppelt brechen, allein ich war nicht im Stande, die sechseckigen Punkte auf denselben zu sehen. In solchen Fällen bedarf es einer weit intensiveren Beleuchtung, um ein helles und scharfes Bild zu erhalten. In dieser Beziehung wird wohl jeder Wunsch befriedigt, wenn man mit der bekannten, an den Sonnenmikroskopen angebrachten Vorrichtung das directe Sonnenlicht mit einem Spiegel auffängt und in senkrechter Richtung auf eine mattgeschliffene, im Laden befestigte Glasplatte auffallen läfst, hinter welcher das Polarisationsmikroskop aufgestellt wird, wobei man den Condensator so stellt, dafs das Bild dieser beleuchteten Glasplatte mit dem Objecte zusammenfällt. Diese Beleuchtung kann allerdings bei der Anwendung schwacher Vergröfserungen zu grell seyn, allein dieser Fehler läfst sich durch veränderte Stellung des Condensators leicht heben; bei der Anwendung starker Vergröfserungen und der Beobachtung sehr zarter Objecte erhält man dagegen überraschende Resultate mittelst derselben. Es versteht sich wohl von selbst, dafs man das Beobachtungszimmer zu verfinstern nicht nöthig hat.

Da aber nicht Jedermann die Annehmlichkeit geniefst, ein nach allen Seiten hin frei liegendes Haus zu bewohnen und zu jeder Tageszeit das Sonnenlicht benutzen zu können, und da wir noch überdiefs oft gar lange auf hellen Sonnenschein warten müssen, so wäre es wünschenswerth, in einer kräftigen künstlichen Beleuchtung einen Ersatz für das Sonnenlicht zu finden. Ob ein solcher möglich sey, weifs ich nicht. Versuche mit Lampenlicht gaben mir kein befriedigendes Resultat. In wie weit die Anwendung des Drummond'schen Lichtes dem Zwecke vollkommen genügen würde, hierüber habe ich keine Versuche angestellt, weil

die Herrichtung des Apparates für mich zu umständlich ist, als dafs ich mich bewogen finden könnte, dasselbe je für meine Beobachtungen zu verwenden. Ich möchte jedoch, da schon das Lampenlicht keine ganz zu verachtende Resultate giebt, an einem günstigen Erfolge bei der Beleuchtung mit dem Drummond'schen Lichte nicht zweifeln, da es sich hier nicht um die Verwendung der höchsten Intensitätsgrade des Lichtes handelt, wie beim Sonnenmikroskope, bei welchem allerdings, wie mir frühere Versuche zeigten, das mittelst des Knallgasgebläses auf glühendem Kalke erzeugte Licht durchaus ungenügend ist, einen Ersatz für das Sonnenlicht zu gewähren.

Ich erlaube mir noch einige Bemerkungen über die Anwendung von Gypsplatten bei der Beobachtung durch das Polarisationsmikroskop zu machen. Wenn man eine solche zwischen den polarisirenden Nicol und das Object bringt, so wird bekanntlich das (bei gekreuzter Lage beider Nicol) bis dahin dunkle Gesichtsfeld des Mikroskopes erhellt und erscheint, je nach der Dicke der angewandten Gypsplatte, mit der Farbe eines der Newton'schen Farbenringe. Betrachtet man unter diesen Umständen ein im Focus des Mikroskopes liegendes doppelt brechendes Object, so wird dasselbe bei einer bestimmten Lage zu den Nicoln in einer von der Färbung des Gesichtsfeldes abweichenden, oft sehr brillanten Farbe erscheinen, und diese wird in die complementare Farbe übergehen, wenn entweder die Gypsplatte oder das Object um 90° um die Mikroskopachse gedreht wird. Man giebt nun gewöhnlich an, dafs diese Anwendung der Gypsplatte dann von entschiedenem Werthe sey, wenn das Object nur schwach auf das polarisirte Licht wirkt und deshalb ohne Anwendung der Gypsplatte auf dem dunkeln Gesichtsfelde des Mikroskopes gar nicht gesehen wird, oder nur sehr undeutliche Zeichen von Lichtausstrahlung giebt. In einem solchen Falle soll nach Einschaltung der Gypsplatte dadurch, dafs das Object eine von der Färbung des Gesichtsfeldes abweichende und bei der Rotation der Gypsplatte in die complementare übergehende Farbe zeigt, die

Eigenschaft des Objectes, als doppelt brechender Körper zu wirken, deutlicher hervortreten. Ich will nun nicht leugnen, dafs in manchen zweifelhaften Fällen dieses Verfahren zu einem entscheidenden Resultate führt, allein man wird auch sehr häufig von demselben im Stiche gelassen und zwar aus dem Grunde, weil die Gypsplatten zu dick sind, in Folge hiervon sehr stark auf das vom polarisirenden Nicol kommende Licht einwirken, das Gesichtsfeld zu stark erhellen und demselben eine meist sehr intensive Färbung ertheilen. In diesen Fällen ist der Unterschied zwischen der intensiven Färbung des Gesichtsfeldes und zwischen der nur schwach hervortretenden abweichenden Färbung eines sehr zarten und nur schwach auf das polarisirte Licht einwirkenden Objectes in vielen Fällen so schwer erkennbar, dafs der Nutzen des ganzen Verfahrens sehr zweifelhaft wird. Dagegen kann ich zur Erreichung dieses Zweckes die Anwendung von sehr dünnen Glimmerplatten, statt der Gypsplatten, nicht genug empfehlen. Bei der leichten Spaltbarkeit und Zähigkeit des Glimmers ist es leicht, so dünne Plättchen abzulösen, dafs dieselben bei ihrer Einschaltung zwischen den Polarisator und das Object das Gesichtsfeld nicht farbig, sondern nur mäfsig erhellt erscheinen lassen, so dafs dasselbe bei der Anwendung eines sehr dünnen Blättchens dunkelgrau, bei der Anwendung dickerer Blättchen mehr und mehr mit weifslicher Farbe erscheint. Bringt man nun ein doppelt brechendes Object unter das Mikroskop, so wird dasselbe je nach seiner Lage zur Glimmerplatte mehr oder weniger glänzend weifs, oder mehr oder weniger tief schwarz erscheinen. Diese so scharf einander gegenüberstehenden Helligkeitsgrade des Objectes und die Unterschiede derselben von der gleichförmigen grauen Farbe des Gesichtsfeldes werden vom Auge weit leichter und schärfer aufgefafst, als verschiedene Farbenabweichungen, so dafs in vielen Fällen, in welchen man durch die Anwendung der Gypsplatte nur ein zweifelhaftes Resultat erhält, die Anwendung der Glimmerplatte mit dem auffallendsten Erfolge gekrönt wird. Ein genügendes Resultat wird man

jedoch nur dann erhalten, wenn die Dicke der Glimmerplatte und ihre damit in Verbindung stehende Einwirkung auf das polarisirte Licht in Uebereinstimmung mit der Stärke der doppelt brechenden Kraft des Objectes steht. Je schwächer die letztere ist, eine desto dünnere und das Gesichtsfeld schwächer erleuchtende Glimmerplatte muſs gewählt werden. Eine Reihe von 4 bis 5 Platten, von welchen die dünnste das Gesichtsfeld nur schwach erhellt, die dickste zwar eine ziemliche Helle desselben, aber noch keine Färbung hervorruft, genügt für alle Fälle.

Ich habe in einem Aufsatze über die Untersuchung des Pflanzengewebes mit Hülfe des polarisirten Lichtes (Botanische Zeitung 1858) gezeigt, daſs verschiedene vegetabilische Elementarorgane von gleicher Structur, aber verschiedener chemischer Mischung auf entgegengesetzte Weise sich zum polarisirten Lichte verhalten, indem die einen positive, die andern negative Farben zeigen. Zur Erkennung dieses Verhältnisses kann man die durch die Glimmerplatten bewirkte Herabdrückung der grauen Farbe des Objectes zu einem mehr oder weniger tiefen Schwarz, oder die durch dieselbe bewirkte Hebung zu Weiſs benutzen, und es verdient wohl auch die Anwendung der Glimmerplatten in allen denjenigen Fällen den Vorzug, in welchen das Object nur schwach auf das polarisirte Licht einwirkt. Bei Objecten dagegen, welchen diese Eigenschaft in höherem Maaſse zukommt, ist die Anwendung von Gypsplatten vorzuziehen, indem der Gegensatz der lebhaften complementaren Farben, welche unter diesen Umständen auftreten, höchst auffallend ist. Man muſs, um diese Farben rein hervortreten zu lassen, ebenfalls mit einer Reihe von Gypsplatten von zunehmender Dicke versehen seyn, indem bei stärker auf das polarisirende Licht wirkenden Objecten dickere Platten nöthig sind, um die Farben entschieden hervortreten zu lassen. Ich verwende daher Platten, welche das Gesichtsfeld des Mikroskopes mit dem Roth erster bis vierter Ordnung gefärbt nachweisen lassen. Bei der Untersuchung vegetabilischer

Elementarorgane reichte ich gewöhnlich mit dem Roth erster und zweiter Ordnung aus, und hatte nur selten nöthig die Platten anzuwenden, welche das Roth dritter und vierter Ordnung geben.

Diese Platten schaltet man am besten zwischen dem polarisirten Nicol und dem Condensator ein. Es müssen deshalb diese beiden Bestandtheile des Polarisationsmikroskopes von einander isolirt und durch einen hinreichenden Zwischenraum getrennt seyn, um die Platten einlegen und in horizontaler Richtung drehen zu können.

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dafs es passend ist, die Glimmer und Gypsplatten mit Canadabalsam oder einer ähnlichen Substanz zwischen ein paar dünne Glasplatten einzukitten und in einer kreisförmigen Fassung von Pappe oder dergl. zu befestigen.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung über die Darstellung von Präparaten organischer Körper zum Behufe ihrer Beobachtung mittelst des Polarisationsmikroskopes. Bekanntlich können viele organische Körper nur unter Wasser mikroskopisch untersucht werden; diese bereitet man für das Polarisationsmikroskop vollkommen ebenso, wie für das gewöhnliche Mikroskop zu. Bei solchen Objecten dagegen, welche ohne eine Structurveränderung zu erleiden, getrocknet werden können, wie z. B. bei Durchschnitten durch vegetabilische Zellgewebe, bei Amylumkörnern, thut man weit besser, dieselben nicht in Wasser, sondern in eine das Licht stärker brechende Flüssigkeit z. B. in Terpenthinöl, Canadabalsam zu legen; je näher sich das Brechungsvermögen der Substanz des organischen Körpers und der Aufbewahrungsflüssigkeit stehen, je durchsichtiger und für das gewöhnliche Mikroskop schwerer erkennbar das Object in einer solchen Flüssigkeit wird, ein desto schöneres deutlicheres Bild giebt dasselbe im Polarisationsmikroskope. Hievon machen nur sehr wenige organische Gebilde eine Ausnahme z. B. die nach dem Glühen zurückbleibenden Kieselpanzer der Diatomeen, welche frei-

lich strenge genommen auch nicht mehr als organische Körper betrachtet werden können: diese werden am besten in trockenem Zustande untersucht.

XIV. *Preisaufgaben der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig.*

Aus der Naturwissenschaft.

Für das Jahr 1859. Nachdem die Analysen von Carius gelehrt haben, dafs die unter den Namen Fleckschiefer, Fruchtschiefer und Garbenschiefer bekannten *metamorphischen* Schiefer in ihrer allgemeinen chemischen Zusammensetzung mit den *unveränderten* Schiefern übereinstimmen, so bleibt es noch ein interessantes Problem, das in jenen Schiefern so häufig vorkommende grüne bis schwarze, die Körner und Garben bildende, sehr wenig bekannte Mineral, sowie die Verhältnisse desselben zu dem einschliefsenden Schiefer genau kennen zu lehren. Die Gesellschaft stellt daher als Preisaufgabe:

»Eine genaue, an mehren ausgezeichneten Varietäten durchzuführende Erforschung der mineralogisch-chemischen Natur sowohl des, die Concretionen der Fleck- und Fruchtschiefer bildenden *Minerales*, als auch der *Grundmasse derselben* Schiefer, in welchen diese Concretionen vorkommen, nebst einer Untersuchung der Verhältnisse, unter welchen sich die blofsen Flecke gegen den Granit hin allmählich zu wirklichen, bestimmt contourirten Concretionen ausbilden.«

Als vorzüglich beachtenswerthe Regionen werden das Schiefergebirge in der Umgebung von Tirpersdorf im Voigtlande, sowie die von Rochlitz über Wechelburg nach Callenberg laufende metamorphische Schieferzone empfohlen.

Für das Jahr 1860: Das im Gebiete des Gneifses und Glimmerschiefers zwischen Oederan und Zöblitz vorkommende, unter dem Namen *Glimmertrapp* aufgeführte Gestein hat neuerdings dadurch an Interesse gewonnen, dafs es von Delesse mit der Minette der französischen Geologen vereinigt worden ist. Da nun das eigentliche Wesen dieses Glimmertrapps noch wenig erforscht ist, so stellt die Gesellschaft als Preisaufgabe.

> Eine gründliche Untersuchung sowohl der mineralogisch-chemischen und petrographischen, als auch der geotektonischen Verhältnisse der südlich von Oederan und bei Zöblitz bekannten Glimmertrapp-Massen.

Die Preisbewerbungsschriften sind in *deutscher*, *lateinischer* oder *französischer* Sprache zu verfassen, müssen *deutlich* geschrieben und *paginirt*, ferner mit einem *Motto* versehen und von einem versiegelten Zettel begleitet seyn, der auswendig dasselbe Motto trägt, inwendig den Namen und Wohnort des Verfassers angiebt. Die Zeit der Einsendung endet für das *Jahr der Preisfrage* mit dem Monat November; die Adresse ist an den jedesmaligen Secretär der Gesellschaft (für das Jahr 1859 an den ordentl. Prof. der Anatomie und Physiologie an der Universität zu Leipzig Dr. E. H. Weber) zu richten. Der ausgesetzte Preis beträgt für jede Aufgabe 48 Ducaten.

Berichtigungen

zum Aufsatz von J. Bosscha, Band 105.

S. 399 Z. 12 v. o. lies: Zink, Schwefelsäure statt: Zink, Salpetersäure

S. 400 Z. 11 v. o. lies: eine etwas statt: eine nur wenig

S. 401 sind die Ueberschriften der beiden Reihen *A* und *B* gegen einander zu vertauschen

S. 406 Z. 8 v. o. lies: der Unterschied dieser beiden numerischen Werthe nicht mehr den von $(KO.NO_5)$ vorstellt, statt: Der Unterschied u. s. w.

S. 408 Z. 6 v. o. lies: van Rees statt: von Rees

S. 423 Z. 8 v. o. lies: aus den Gliedern statt: der Glieder

S. 423 Z. 10 v. o. lies: zusammengestellt statt: vergleicht

Zum Aufsatz von J. Budge, Bd. 107.

S. 487 Z. 22 v. o. lies: Hauch *nicht* an die Platte statt: Hauch an die Platte

---

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1859. ANNALEN №. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CVIII.

I. *Photochemische Untersuchungen;*

von R. Bunsen und H. Roscoe.

Fünfte Abhandlung.

Die Sonne.

Der unermeſsliche Vorrath an lebendiger Kraft, welchen die Natur im Sonnenkörper aufgespeichert hat, flieſst unablässig mit den Sonnenstrahlen in den Weltraum ab. Was die Erde auf die Erhaltung der Thier- und Pflanzenwelt und auf die geologischen Umbildungen ihrer Oberfläche an Kraft verwendet, stammt fast ausschlieſslich aus dieser Quelle. Die langsamer schwingenden Lichtbestandtheile, welche das rothe Ende des Sonnenspectrums und seine sichtbaren und unsichtbaren Umgebungen bilden, sind vorzugsweise dazu bestimmt, bei ihrem Verlöschen die thermischen Vorgänge in den beiden flüssigen Hüllen zu unterhalten, welche als Ocean und Atmosphäre die Erdenfeste umlagern. Sie beschaffen vornehmlich das Wärmematerial zu dem groſsen Destillationsproceſs, dessen durch die atmosphärischen Niederschläge vermittelter Kreislauf die mächtigen Umbildungen der Erdenrinde veranlaſst, an denen wir noch heute die Gröſse der Arbeitskraft ermessen können, welche die Sonne im Laufe der geologischen Epochen auf diesem Wege der Erde gespendet hat.

Ganz anderer Art — zwar weniger groſsartig, aber nicht minder bedeutungsvoll — sind die Arbeitsleistungen, welche vorzugsweise von den schneller schwingenden Bestandtheilen des Sonnenlichtes ausgehen. Sie haben den wesentlichsten Antheil an den chemischen Vorgängen, welche

das Pflanzenleben beherrschen, und sind daher für den Charakter und die geographische Verbreitung der lebenden Schöpfung von der gröfsten Bedeutung.

Wenn demungeachtet die atmosphärischen Erscheinungen, von welchen die Stärke und die Vertheilung der chemischen Lichtwirkungen an der Erdoberfläche vorzugsweise abhängen, noch keinen Platz neben den thermischen magnetischen und elektrischen Phänomenen in der Meteorologie gefunden haben, so liegt der Grund davon weniger in dem Umstande, dafs man ihre Wichtigkeit verkannt hätte, als gewifs weit mehr in den Schwierigkeiten, welche einer exacteren Forschung auf diesem Gebiete bisher entgegenstanden. Haben wir es im Folgenden versucht, einen Weg zu diesem neuen Gebiete der Meteorologie anzubahnen, so hoffen wir in eben diesen, wir möchten sagen, maafslosen Schwierigkeiten des Gegenstandes einige Entschuldigung zu finden für die grofsen Mängel und Lücken, die unserer Arbeit noch anhaften.

Untersuchungen der angedeuteten Art können nur dann einen Sinn haben, wenn sich Mittel finden lassen, die chemischen Lichtwirkungen in einem allgemein vergleichbaren Maafse auszudrücken. Dieser Aufgabe haben wir daher zunächst unsere Aufmerksamkeit zuwenden müssen.

1. Allgemein vergleichbares und absolutes Maafs der chemischen Strahlen.

Photometrische Vergleichungen, mögen sie mit dem Auge, mit thermischen, mit thermo-elektrischen oder mit chemischen Mitteln angestellt werden, bieten die grofse Schwierigkeit dar, eine Lichtquelle aufzufinden, die sich immer wieder in gleicher Beschaffenheit herstellen läfst. Flammen von gewöhnlichen Lampen oder Kerzen zeigen so erhebliche Schwankungen in ihrer physiologischen und chemischen Helligkeit, dafs sie zu genaueren Messungen nicht benutzt werden können. Drähte, welche durch einen constanten elektrischen Strom von bestimmter absoluter Intensität im Glühen erhalten werden, erweisen sich eben so unbrauchbar, da kleine unvermeidliche Schwankungen in

der Stromstärke, welche sich jeder genaueren Messung entziehen, schon die erheblichsten Verschiedenheiten in der Leuchtkraft des glühenden Leiters bedingen. Diese Schwierigkeiten fallen hinweg, wenn man Flammen anwendet, die durch einen Gasstrom von bestimmter gleichförmiger Geschwindigkeit gespeist werden. Oelbildendes Gas eignet sich weniger zu solchen Flammen, weil es in gröfseren Mengen nur schwierig in vollkommener Reinheit erhalten werden kann und während der Verbrennung complicirte Zersetzungserscheinungen zeigt. Kohlenoxyd dagegen hat diese Nachtheile nicht, da es ohne alle Ausscheidung von Kohle oder andern Zersetzungsproducten zu nur einem einzigen Verbrennungsproducte, der Kohlensäure, verbrennt. Wir haben daher bei unsern Versuchen diesem Gase um so mehr den Vorzug gegeben, als es sich aufserdem noch durch die bedeutenden photochemischen Wirkungen seiner Flamme gleichwie durch die Leichtigkeit, mit der es in völliger Reinheit aus ameisensauren Salzen erhalten werden kann, für unsere Zwecke besonders empfahl.

Die Lichtmenge, welche von einer Flamme ausstrahlt, hängt nicht nur von der Masse und Substanz des verbrennenden Leuchtmaterials, sondern oft mehr noch von den Umständen ab, unter welchen die Verbrennung vor sich geht. Wir haben daher die Bedingungen, unter denen ein gegebenes Gasvolumen mit einer möglichst unveränderlichen Lichtentwickelung verbrennt, noch genauer, als es bereits früher [1]) von uns geschehen ist, durch eine besondere Untersuchung festzustellen gesucht.

Gase, die aus engen Oeffnungen, selbst bei einer Druckdifferenz von nur wenigen Millimetern Wasserhöhe, entweichen und in freier Luft verbrennen, gaben Flammen, deren Temperatur und Gestalt in Folge seitlich aspirirter Luftströmungen viel zu sehr schwanken, um exacte photometrische Vergleichungen zuzulassen. Vollkommen brauchbar zu solchen Zwecken wird eine Flamme erst dann, wenn die, das zuströmende Gas bewegende Druckdifferenz als

1) Pogg. Ann. Bd. C, S. 79.

verschwindend klein betrachtet werden kann. Bei der von uns als constante Lichtquelle benutzten Kohlenoxydflamme bewegte sich der Gasstrom mit einer Geschwindigkeit von nur 129,9 Millimetern in der Secunde durch die Brenneröffnung. Berechnet man mit Hülfe der Ausflufsformel für Gase, ohne Rücksicht auf die hier nicht in Betracht kommende Reibung, die treibende Druckdifferenz, welche dieser Geschwindigkeit zu Grunde liegt, so ergiebt sich, dafs dieselbe einer Wassersäule von nur 0,001 Millim. Höhe entspricht. Flammen, welche man bei so geringer Druckdifferenz des zuströmenden Gases aus Brenneröffnungen von mehreren Millimetern Durchmesser in dem früher von uns beschriebenen Kastenapparate [1]) verbrennt, besitzen die Gestalt eines sehr stumpfen Kegels und brennen mit einer Unveränderlichkeit, die nichts zu wünschen übrig läfst. Bei derjenigen Kohlenoxydflamme, auf welche sich alle unsere Maafsbestimmungen beziehen, fand die Ausströmung aus einer scharfrandigen, 7 Millimeter im Durchmesser haltenden Oeffnung eines Platinbrenners statt. Als normale Ausströmungsgeschwindigkeit wurde diejenige angenommen, bei welcher in einer Secunde 5 Cubikcentimeter Gas von 0° C. und $0^m,76$ Quecksilberdruck die Brenneröffnung passirten. Da es praktisch nicht ausführbar war, den Gasflufs so zu reguliren, dafs derselbe genau dem angegebenen Verhältnisse entspricht, so war es nöthig die Function zu ermitteln, nach welcher die Helligkeit der Flamme vom Gaszuflufs abhängt. Wir haben daher diese Function für die dem oben genannten nahe liegenden Werthe des Gaszuflusses durch eine Reihe photochemischer Messungen bestimmt. Das zu diesen Messungen benutzte, aus reinem ameisensauren Natron mit Schwefelsäure bereitete, mit Kalilauge gewaschene Kohlenoxydgas befand sich unter constantem Wasserdruck in einem grofsen kalibrirten Gasometer, an dessen Theilung die ausgeströmte Gasmenge abgelesen werden konnte und welches mit einer Monometervorrichtung und einem Thermometer versehen war, um Druck und Temperatur des eingeschlos-

1) Pogg. Ann. Bd. C, S. 79.

senen Gases beobachten zu können. Das Insolationsgefäfs unseres chemischen Photometers war in einer Entfernung von 176 Millimeter von der durch dieses Gas gespeisten Flamme aufgestellt. Das Kohlenoxyd, welches im Gasometer unter einem Drucke von mehr als 0^m,8 Quecksilberhöhe stand, strömte durch eine äufserst enge Hahnöffnung in das geräumige Rohr des Brenners, wo dann der Druck von dem der Atmosphäre nur noch um etwa 0,001 Millimeter Wasserhöhe verschieden war.

Die Versuche selbst, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, wurden so ausgeführt, dafs ein Beobachter die chemische Wirkung der Flamme während eines verabredeten Zeitintervalles am Photometer ablas, während ein anderer die dem Anfang und Ende des Versuchs entsprechenden Gasvolumina des Gasometers sowie den Druck und die Temperatur in demselben notirte.

Tab. 1.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
						g	*w*
1	3'	5342,7	0^m,8230	20,0° C.	41,8	5,950	13,932
		4274,2	0 ,8244	20,0			
2	6	3907,3	0 ,8254	20,0	56,7	4,673	9,450
		2237,9	0 ,8280	20,0			
3	5	6596,7	0 ,8179	19,5	34,0	3,839	6,799
		5439,5	0 ,8195	19,5			
4	10	8600,8	0 ,8199	20,0	41,5	3,053	4,152
		6762,1	0 ,8219	20,0			

Spalte I giebt die Nummer der Versuche; II die Dauer des Versuchs in Minuten; III das zu Anfang und zu Ende einer Beobachtung abgelesene in Cubikcentimetern gemessene Gasvolumen im Gasometer; IV und V die beobachteten Drucke und Temperaturen des gemessenen Gases; VI die Wirkung in Scalentheilen des Photometers während der Dauer jedes Versuchs; VII das in einer Secunde ausgeflossene Kohlenoxydvolumen *g* auf Cubikcentimeter von 0° C.

und 0,76 Quecksilberdruck reducirt; VIII die Wirkung w für die Dauer einer Minute in Scalentheilen des Photometers.

Da das Licht, bevor es in das Chlorknallgas des Insolationsgefäſses gelangte, zwei Glimmerblättchen, einen Wasserschirm und eine Glaswand des Insolationsgefäſses durchstrahlen muſste, so drücken die gefundenen Werthe von w nur die Wirkungen des bei seinem Durchgange durch die erwähnten Medien geschwächten Lichts aus. Um die Wirkungen w_1 zu erhalten, welche das Licht der Kohlenoxydflamme ohne diese Schwächung hervorgebracht haben würde, müssen die Werthe w mit einem Factor multiplicirt werden, welcher von der Beschaffenheit der erwähnten Medien abhängt. Dieser Factor, welchen wir mit K bezeichnen wollen, setzt sich aus drei Factoren zusammen, von denen

der erste $= L$ von der Lichtschwächung durch die beiden Glimmerblättchen,

der zweite $= M$ von der Lichtschwächung durch den Wasserschirm,

der dritte $= N$ von der Lichtschwächung durch die Reflexionen an den Glaswänden des Insolationsgefäſses

abhängt.

Der Werth von α läſst sich aus dem, in unserer vierten Abhandlung [1]) für Glimmer gefundenen Reflexionscoëfficienten $\varrho = 0{,}1011$ mit Hülfe der Formel

$$L = \frac{1+3\varrho}{1-\varrho}$$

leicht berechnen. Er beträgt

1,450.

Den Werth von M haben wir aus directen Versuchen abgeleitet, indem wir die aus je 12 Beobachtungen bestimmten, in 30 Secunden ausgeübten Wirkungen maſsen, welche die constant erhaltene Flamme mit und ohne eingeschalteten Wasserschirm ausübte. Diese Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten:

1) Pogg. Ann. Bd. CI, S. 247.

Tab. 2.

No. des Versuchs.	Wirkung ohne Schirm.	Wirkung mit Schirm.
1	12,69	9,25
2	12,85	9,59
3	12,46	9,81
4	12,31	9,59
5	13,47	9,00
Mittel	12,76	9,45.

Durch Division der Zahlen der zweiten Columne durch die entsprechenden Zahlen der dritten erhält man im Mittel

$$M = 1{,}351$$

Der Werth von N ergiebt sich aus folgender Betrachtung:

Es sey I (Fig. 7, Taf. I) die vordere, II die hintere Glaswand des Insolationsgefäfses, und innerhalb des Zwischenraums beider befinde sich die zu durchstrahlende Chlorknallgasschicht. Bezeichnen wir mit 1 die Intensität des senkrecht auf das Insolationsgefäfs fallenden Lichts; mit $r = \frac{2\varrho}{1+\varrho}$ die Intensität des von den beiden Flächen der Vorderwand I des Insolationsgefäfses reflectirten Lichts, wo ϱ den Reflexionscoëfficienten von Glas und Luft bedeutet; mit $\gamma = 10^{-\alpha h}$ die Lichtmenge, welche nach Zurücklegung des Weges $AB = h$ im Chlorknallgase noch übrig geblieben ist, wo α den Extinctionscoëfficienten des Chlorknallgases bedeutet; mit $d = 1 - \frac{2\varrho}{1+\varrho}$ endlich die nach Durchstrahlung der Vorderwand von der ursprünglichen Intensität 1 noch vorhandene Intensität, indem wir der Deutlichkeit wegen das zwischen A und B in der Wirklichkeit senkrecht hin- und herreflectirte Licht in der Figur durch die Linien AB BA_1 A_1B_1 etc. darstellen, so ergeben sich auf dem Wege ABA_1 B_1A_2 etc., den das ursprünglich einfallende Licht von der Intensität 1 zurückzulegen hat, folgende Intensitäten:

d	für	$A\ B$	in A
$d\gamma$	für	$B\ A$	in B
$d\gamma r$	für	$B\ A_1$	in B
$d\gamma^2 r$	für	$B\ A_1$	in A_1
$d\gamma^2 r^2$	für	$A_1 B_1$	in A_1
$d\gamma^3 r^2$	für	$A_1 B_1$	in B_1
$d\gamma^3 r^3$	für	$B_1 A_2$	in B_1
$d\gamma^4 r^3$	für	$B_1 A_2$	in A_2

etc.

Daraus erhält man die den Intensitäten proportionalen chemischen Wirkungen:

$d\beta$	auf dem Wege $A\ B$
$d\gamma r\beta$	auf dem Wege $B\ A_1$
$d\gamma^2 r^2 \beta$	auf dem Wege $A_1 B_1$
$d\gamma^3 r^3 \beta$	auf dem Wege $B_1 A_2$

etc.

Die Summe dieser Wirkungen ist aber

$$d\beta(1+\gamma r+\gamma^2 r^2+\gamma^3 r^3+\ldots)=\frac{d\beta}{1-\gamma r}$$

oder, da $d=1-r$,

$$\frac{1-r}{1-\gamma r}\cdot\beta$$

Man eliminirt daher den Fehler, welcher aus den unendlich vielen Reflexionen des Lichts an den Glaswänden des Insolationsgefäfses entspringt, dadurch, dafs man die an der Scale vollführten Ablesungen mit dem Factor 1) $N=\frac{1-\gamma r}{1-r}$ multiplicirt. Die Werthe, welche man auf diese Weise erhält, drücken die photochemischen Wirkungen aus, welche gefunden seyn würden, wenn das Chlorknallgas nicht von Licht reflectirenden Wandungen umgeben gewesen wäre.

Nach den in unserer vierten Abhandlung [1]) mitgetheilten Untersuchungen ist $\varrho=0,0509$; $\alpha=0,00427$ für Steinkohlengaslicht; $\alpha=0,0136$ für Morgenlicht vom wolkenlosen Zenith; $\alpha_2=0,0174$ für Nachmittagslicht vom wolkenlosen Zenith; für den innern Durchmesser des Insolationsgefäfses

1) Pogg. Ann. Bd. CI, S. 245 u. f.

gab die Messung $h = 9{,}4^{mm}$. Substituirt man diese Zahlen in die Formel 1), so findet man folgende Werthe von N:

1,010 für Steinkohlengaslicht;

1,028 für Morgenlicht vom Zenith des wolkenlosen Himmels;

1,034 für Nachmittagslicht vom Zenith des wolkenlosen Himmels.

Nimmt man für Kohlenoxydgas das Mittel dieser nur wenig von einander abweichenden Zahlen, so erhält man:

$$N = 1{,}024$$

und für das Product LMN den Werth:

$$K = 2{,}005.$$

Mit diesem Factor 2,005 müssen daher die in der VIII. Verticalspalte der Tabelle 1 erhaltenen Werthe von w multiplicirt werden, um die chemischen Wirkungen w_1 unabhängig von den störenden Einflüssen zu erhalten, welche die Reflexionen an den Glimmerblättchen, dem Wasserschirm und an den Glaswänden des Insolationsgefäſses ausüben. Führt man diese Multiplication aus, so erhält man für die beobachteten Geschwindigkeiten g der Columne VII, Tab. 1, statt der dort angegebenen Werthe w folgende wahre Werthe w_1

g	w_1
5,950	27,86
4,673	18,90
3,839	13,60
3,053	8,30

Berechnet man in der folgenden nach Potenzen von $(5 - g)$ fortschreitenden Reihe

$$w_1 = A + B(5 - g) + C(5 - g)^2 + \ldots$$

aus den vorstehenden Werthen von g und w_1 die Werthe von ABC, so ergiebt sich für C schon eine so kleine Zahl, daſs man das dritte die Potenz $(5 - g)^2$ enthaltende Glied ganz vernachlässigen kann.

Die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werthe von A und B führen dann auf die lineare Gleichung

$$2)\ w_t = 21{,}34\,[1 - 0{,}3153\,(5 - g)]$$

Es zeigt sich mithin die interessante Erscheinung, dafs trotz der erheblichen Aenderungen in der Menge des zuströmenden Gases der Zuwachs der von der Flamme ausgeübten chemischen Wirkung dem Zuwachse des entsprechenden Gaszuflusses *innerhalb der von uns untersuchten Gränzen* proportional ist. Aus der Linie Fig. 11, Taf. III sieht man, wie genau die Beobachtungen sich dieser Annahme anschliefsen. Die Abscissenlinie entspricht dem in einer Secunde zuströmenden Kohlenoxydgase, gemessen in Kubikcentimetern bei 0° C. und 0,76 Quecksilberdruck; die Ordinaten geben die entsprechenden durch die Beobachtungen gefundenen chemischen Wirkungen in Scalentheilen für eine Minute in der Entfernung von 176^{mm} von der Flamme. Die wirklich beobachteten Werthe sind durch Punkte neben der Linie angedeutet.

Man kann nach der Formel 2) aus der Wirkung, welche an einer Kohlenoxydflamme beobachtet ist, bei der g einen beliebigen Werth zwischen 3 und 6 hat, die Wirkung berechnen, welche unter übrigens gleichen Umständen eine Flamme geben würde, für die $g = 5$ wäre.

> *Diese Flamme, also eine in atmosphärischer Luft verbrennende Kohlenoxydflamme, die auf einer kreisrunden, 7 Millim. im Durchmesser haltenden, Oeffnung eines Platinbrenners brennt und deren durch eine verschwindend kleine Druckdifferenz bewegter Gaszuflufs* 5 *Kubikcentim. von* 0° *C.* 0^m,76 *in der Secunde beträgt, wollen wir Normalflamme nennen und mit ihr die zu messenden Lichtwirkungen vergleichen.*

Mittelst dieser Normalflamme lassen sich zunächst die Angaben verschiedener Instrumente auf ein und dieselbe Lichteinheit reduciren und unter einander vergleichbar machen.

Wir nehmen zu diesem Zweck als photometrische Einheit für die chemisch wirkenden Strahlen diejenige chemische Wirkung an, welche die Normalflamme bei 1^m Entfernung in eine Minute ausübt und bestimmen ein für allemal

für jedes Instrument durch einen Versuch, wie viele solcher photometrischer Einheiten *n* einem Grade der Scale entsprechen.

Durch Multiplication der beobachteten Scalentheile *t* mit *n* erhält man dann die Beobachtungen in einem allgemein vergleichbaren Maafse ausgedrückt, dessen Einheit also die Lichtwirkung ist, welche die Normalflamme bei 1^m Entfernung in der Minute auf *normales* Chlorknallgas in einem Insolationsgefäfse ausübt, dessen Tiefe gering genug ist, um die von der Natur der Lichtbestandtheile abhängige Veränderlichkeit der Extinction vernachlässigen zu können.

> *Wir nennen diese Einheit eine chemische Lichteinheit und zehntausend derselben einen chemischen Lichtgrad.*

Bei allen in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen haben wir uns ein und desselben Insolationsgefäfses aber zweier Scalen bedient. Bei einer derselben, welche wir in der Folge als »das enge Rohr« oder mit Nr. 1 bezeichnen werden, war

$$n = 0,6612;$$

bei dem anderen, dem weiten Scalenrohr Nr. 2, dagegen war

$$n = 2,249;$$

bei dem engen Nr. 1 fafste ein Scalentheil 0,7642 Cubikmillim., bei dem weiten dagegen 2,598 Cubikmillim.

Einige Beispiele werden den Gebrauch dieses Lichtmaafses am besten deutlich machen.

1. Unter *chemischer Beleuchtung* verstehen wir die Menge chemisch wirksamen Lichtes, welche senkrecht auf eine Ebene fällt. Bildet das Insolationsgefäfs unseres Instrumentes einen Theil dieser Ebene, so giebt die in einer Minute beobachtete, mit *n* multiplicirte Verrückung des Scalenindex an, auf wieviel Lichteinheiten die bestrahlte Ebene beleuchtet ist.

Als Beispiel einer solchen Messung wollen wir für zwei verschiedene Lichtquellen die Frage beantworten, in welcher Entfernung jeder derselben sich befinden müsse, um eine

Fläche auf eine Lichteinheit zu beleuchten. Als Lichtquellen wählen wir eine Kohlenoxydflamme und eine Steinkohlengasflamme, welche beide durch einen Gaszuflufs von 4,105 Cubikc. von 0° C. und $0^m,76$ Quecksilberdruck in der Secunde gespeist wurden. Die Kohlenoxydflamme brannte auf dem Normalbrenner von Platin, die Steinkohlenflamme auf einem gewöhnlichen Brenner. Beide Gase strömten unter einer schon nicht mehr mefsbaren Pressung aus. Bei der Messung gingen die Strahlen beider, bevor sie das Insolationsgefäfs erreichten, durch zwei Glimmerblättchen und einen Wasserschirm. Zur Beobachtung diente das enge Scalenrohr No. 1. Die Kohlenoxydflamme gab in $0^m,176$ Entfernung vom Insolationsgefäfse 7,68 Scalentheile in der Minute. Diese entsprechen $kn\ 7{,}68 = 10{,}15$ Lichteinheiten. Da sich nun die Beleuchtung umgekehrt verhält, wie das Quadrat der Entfernung, in welcher sich die Lichtquelle von der beleuchteten Fläche befindet, so beträgt die Entfernung r, in der die Kohlenoxydflamme stehen mufs, um die Fläche auf eine Lichteinheit zu beleuchten

$$r = \sqrt{0{,}176 \times 0{,}176 \times 10{,}15} = 0{,}5607 \text{ Meter.}$$

Die Leuchtgasflamme gab unter denselben Verhältnissen in der Entfernung von $0^m,216$ vom Insolationsgefäfs 13,98 Scalentheile in der Minute, welche $kn\ 13{,}98 = 18{,}48$ Lichteinheiten entsprechen. Diese Flamme bringt daher in der Entfernung von

$$r_1 = \sqrt{0{,}216 \times 0{,}216 \times 18{,}48} = 0{,}92{,}87 \text{ Meter.}$$

die chemische Beleuchtung von einer Lichteinheit hervor.

Durch eine ähnliche Betrachtung findet man, dafs, um z. B. eine Beleuchtung von 5 Lichteinheiten auf der Fläche zu erzeugen, die Kohlenoxydflamme $0^m,3349$ und die Steinkohlenflamme $0^m,4309$ entfernt stehen müfste.

2. Die *chemische Leuchtkraft* verschiedener als Punkte zu betrachtender Lichtquellen wird gemessen durch die chemische Wirkung, welche die Strahlen derselben in gleichen Zeiten und gleichen Entfernungen ausüben. Oder da die chemische Leuchtkraft von Lichtquellen, deren Licht als von

Einem Punkte ausgehend gedacht werden kann, sich verhält wie das Quadrat derjenigen Entfernungen, bei welchen sie eine gleiche chemische Beleuchtung hervorbringen, und da die Normalflamme eine Beleuchtung von 1 Lichteinheit in 1^m Entfernung erzeugt, so hat man nur, um mit der als Einheit angenommenen chemischen Leuchtkraft dieser Normalflamme die Leuchtkraft irgend einer andern Lichtquelle zu vergleichen, die in Metermaafs ausgedrückte Entfernung aufs Quadrat zu erheben, bei welcher die zu vergleichende Lichtquelle die Beleuchtung von 1 Lichteinheit hervorbringt. Führt man diese Berechnung für die eben betrachteten Flammen aus, so findet man, dafs sich die chemischen Leuchtkräfte der Normalflamme, der Kohlenoxydflamme und der Steinkohlengasflamme der Reihe nach verhalten wie

1 : 0,718 : 1,972.

Es ist nicht uninteressant, die *chemische* Leuchtkraft der eben betrachteten Flammen mit ihrer physiologischen [1]) zu vergleichen. Um eine solche Vergleichung ausführen zu können, haben wir die physiologische Leuchtkraft einer auf dem Normalbrenner unter den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln brennenden Kohlenoxydflamme von 6,032 CC. (bei 0° u. 0^m,76) Gaszuflufs in der Secunde mit der Leuchtkraft der fraglichen Kohlengasflamme durch einen besondern Versuch verglichen. Die mit dem weiter unten in dieser Arbeit beschriebenen Photometer ausgeführte Messung konnte zwar kein sehr genaues Resultat geben, da die untersuchten Flammen nicht gleiche Färbung besitzen. Es liefs sich indessen noch mit Bestimmtheit erkennen, dafs die physiologische Leuchtkraft bei der Steinkohlengasflamme von 4,105 CC. Zuflufs *mindestens* 150mal gröfser war, als bei der Kohlenoxydflamme von 6,032 CC. Zuflufs.

Die mit Hülfe der Formel 2. berechneten chemischen Leuchtkräfte einer Kohlenoxydflamme von 5 CC., von 6,032 CC. und von 4,105 CC. Zuflufs verhalten sich wie

21,34 : 28,28 : 15,32.

1) Wir verstehen unter der physiologischen oder optischen die durch das Auge wahrnehmbare Leuchtkraft.

Da bei *ein und derselben* Lichtquelle die chemischen Leuchtkräfte den physiologischen proportional sind, so verhalten sich die physiologischen Leuchtkräfte dieser drei Flammen und der Steinkohlenflamme von 4,105 CC. Zuflufs wie 21,34 : 28,28 : 15,32 : 42,42.

Man erhält daher folgende physiologische und chemische Leuchtkräfte:

	Physiologische Leuchtkraft.	Chemische Leuchtkraft.
Kohlenoxydflamme von 5 CC. Zuflufs	1,000	1,000
Kohlenoxydflamme von 4,105 CC. Zuflufs	0,718	0,718
Steinkohlengasflamme von 4,105 CC. Zuflufs	198,800	1,972

3. *Chemische Helligkeit* oder chemischen Glanz nennen wir die senkrecht von einer leuchtenden Fläche auf ein Flächenelement auffallende photochemisch gemessene Lichtmenge, dividirt durch die scheinbare Gröfse der leuchtenden Fläche. Als Einheit der scheinbaren Gröfse wählen wir den tausendsten Theil einer Halbkugeloberfläche, und nehmen als Einheit der Helligkeit diejenige von diesem tausendsten Theil ausgehende Lichtmenge an, welche einem im Halbkugelmittelpunkt gedachten Flächenelemente die Beleuchtung von einer Lichteinheit ertheilen würde. Um die chemische Helligkeit einer Fläche zu messen, braucht man daher nur das von derselben ausgehende Licht durch eine runde Oeffnung von bekanntem Durchmesser und Abstande auf das Insolationsgefäfs fallen zu lassen und die dadurch hervorgebrachte chemische Beleuchtung in Lichteinheiten zu messen.

Es sei l die Anzahl der beobachteten Lichteinheiten, d der Durchmesser der runden Oeffnung, r deren Entfernung vom Insolationsgefäfs, so ist $\frac{2\pi r^2}{1000}$ der tausendste Theil der Oberfläche einer Halbkugel, deren Radius r beträgt, und $2\pi r^2\, 2 \sin^2 \frac{\Theta}{2}$ der durch die runde Oeffnung von dieser Halbkugeloberfläche hinweggenommene Theil, wo Θ durch

die Gleichung $\sin\Theta = \frac{d}{2r}$ gegeben ist. Der von der runden Oeffnung hinweggenommene Theil der ganzen Halbkugeloberfläche verhält sich daher zu dem tausendsten Theil derselben wie $2\sin^2\frac{\Theta}{2} : \frac{1}{1000}$. Man erhält daher die Helligkeit H in der eben definirten Einheit ausgedrückt, wenn man die beobachteten Lichteinheiten durch l bezeichnet aus der Gleichung 3) $H = \frac{l}{2000\sin^2\frac{\Theta}{2}}$.

Als Beispiel einer solchen Messung wählen wir eine Vergleichung verschieden grofser im Zenith liegender Himmelskreisflächen des wolkenlosen Himmelsgewölbes. Die Elemente zu diesen Bestimmungen ergaben sich aus folgenden Versuchen:

Aufserhalb des Fensters unseres dunkeln Zimmers *aa* Fig. 8 Taf. I befand sich ein unter 45° gegen den Horizont geneigter Spiegel, von welchem das Zenithlicht durch ein horizontal liegendes Rohr *c* auf das Insolationsgefäfs *i* in das dunkele Zimmer geworfen wurde. Auf dem aufserhalb des Zimmers vor dem Spiegel mündenden Ende des Rohrs konnten kreisrunde Oeffnungen aufgesteckt werden, deren Durchmesser bei der nachfolgenden Zusammenstellung der Versuche in Tab. 3 unter der Bezeichnung *d* Spalte I angegeben sind. Die in Spalte II aufgeführten Entfernungen *r* des Insolationsgefäfses von diesen Oeffnungen betrugen, wie man sieht, bei allen Versuchen $2^m,225$. Zwischen Insolationsgefäfs und Oeffnung befand sich ein Schirm mit zwei Glimmerblättchen *g*. Die in der Zeit einer Minute ausgeübten, aus je 6 Beobachtungen abgeleiteten chemischen Wirkungen, welche die Spalte III giebt, wurden an dem Scalenrohr No. 2 gemessen. Mit Zugrundelegung der Factoren

$R = 1,777$ [1]) für den Lichtverlust bei der Spiegelreflexion,
$L = 1,450$ » » » an den Glimmerblättchen,

1) *R* war durch einen directen Versuch mit Kerzenlicht bestimmt.

$N = 1{,}031$ für den Lichtverlust an den Glaswänden des Insolationsgefäſses, und

$n = 2{,}249$ für den Umsatz der abgelesenen Scalentheile des Rohrs No. 2 in Lichteinheiten

erhält man die in der Spalte IV angegebenen Lichteinheiten l, auf welche die Mischung im Insolationsgefäſs beleuchtet war, aus der Gleichung

$$NLRnw = l.$$

Spalte V giebt die gesuchte, aus Formel 3) berechnete mittlere Helligkeit, und Spalte VI die scheinbaren Gröſsen des untersuchten Zenithstücks verglichen mit der $= 1$ gesetzten scheinbaren Gröſse des gesammten Himmelsgewölbes.

Tab. 3.

No. der Vers.	I. d	II. r	III. w	IV. l	V. H	VI. A
1	0^m,0590	2^m,225	10,89	65,1	0,741	0,0000878
2	0 ,0359	2 ,225	4,04	24,1	0,744	0,0000325
3	0 ,0590	2 ,225	10,59	63,3	0,720	0,0000878
4	0 ,0530	2 ,225	8,71	52,0	0,733	0,0000708
5	0 ,0590	2 ,225	10,60	63,3	0,721	0,0000878
6	0 ,0359	2 ,225	3,89	23,2	0,715	0,0000325

Man sieht aus diesen Zahlen, daſs die in der Nähe des Zeniths liegenden Stellen des Himmelsgewölbes, soweit überhaupt die Genauigkeit der Versuche reicht, gleiche Helligkeit besaſsen. Bei im Zenith liegenden Kugelkreisflächen, welche an Gröſse den 0,00009. Theil des ganzen Himmelsgewölbes nicht übertreffen, kann man daher bei wenig verändertem Stande der Sonne die chemische Wirkung der scheinbaren Gröſse der Himmelsfläche, welche diese Wirkung hervorbringt, proportional setzen.

Die bis hierher betrachteten Maaſsbestimmungen beruhen alle auf einer Vergleichung des zu messenden Lichtes mit den Wirkungen einer constanten Lichtquelle. Für manche Betrachtungen ist es vorzuziehen, die photochemischen Effecte nicht bloſs in *Lichteinheiten* oder *Lichtgraden*, sondern in absolutem Maaſse d. h. durch eine Zeit- und Raumeinheit

auszudrücken. Ein solches Maafs ergiebt sich leicht aus den Beobachtungen mit unserem Photometer, wenn folgende Gröfsen gegeben sind:

v das auf 0° C. und 0m,76 Druck reducirte Volumen der von einer Lichteinheit gebildeten Salzsäure;

h die Dicke der im Insolationsgefäfse durchstrahlten, auf Trockenheit reducirten Chlorknallgasschicht von 0° C. und 0m,76;

q der Querschnitt der durchstrahlten Chlorknallgasschicht;

α der Extinctionscoëfficient des Chlorknallgases für die wirkende Lichtart, und

l die Anzahl der beobachteten Lichteinheiten in der Zeit t.

Die Gleichung

$$V = \frac{v}{q} \cdot \frac{l}{1 - 10^{-\alpha h}}$$

giebt dann das Salzsäurevolumen V, welches von den senkrecht auf die Einheit der Fläche in der Zeit t auffallenden Strahlen gebildet seyn würde, wenn $h = \infty$ gewesen wäre, oder, was dasselbe ist, wenn das Licht bis zu seiner völligen Extinction statt der Gasmischung des Insolationsgefäfses eine unendlich grofs gedachte trockene Chlorknallgasatmosphäre durchstrahlt hätte.

Wir wollen als Beispiel einer solchen Maafsbestimmung aus den in Bd. C, p. 87 dies. Ann. mitgetheilten Versuchen die absolute chemische Wirkung der mehrfach von uns benutzten 42 Mm. hohen Kastenflamme bestimmen.

Diese Flamme gab in 1 Minute in der Entfernung von 21,6 Centim. 14,2 Scalentheile der Scale No. 2 bei 22°,7 C. und 0m,753 Barometerstand.

Aus dem mit Quecksilber ausgemessenen Rauminhalt der Scalenröhre unseres Instrumentes ergab sich das von einer Lichteinheit erzeugte Salzsäurevolumen

$$v = 0{,}001155 \text{ Cubikcentim.}$$

Der innere Querschnitt unseres Insolationsgefäfses betrug

$$q = 3{,}3 \text{ Quadratcentimeter.}$$

h ergiebt sich aus dem innern Durchmesser

$$d = 0{,}94 \text{ Centimeter}$$

des Insolationsgefäfses, der Temperatur *T* und dem Barometerstande *P*, welche während der Beobachtung statt hatten, mit Hülfe der Gleichung

$$h = \frac{d(P-p)}{(1+0{,}00366\,T)\,0{,}76},$$

worin *p* die der Temperatur *T* entsprechende Tension des Wasserdampfs bedeutet.

Bei den Beobachtungen war daher

$$h = 0{,}837.$$

Nach unsern früheren Versuchen [1]) beträgt der Extinctionscoëfficient des Gaslichts in reinem Chlorknallgas von 0° C. und $0^m{,}76$, als Reciproke einer Centimeterlänge ausgedrückt,

$$\alpha = \frac{1}{23{,}4 \text{ Centim.}}$$

Da sich bei den Beobachtungen zwischen dem Insolationsgefäfs und der Flamme zwei Glimmerblättchen und ein Wasserschirm befand, so erhält man für die den Scalenablesungen entsprechende Anzahl Lichteinheiten durch Multiplication dieser Scalenablesung mit den oben abgeleiteten Factoren

$$K = 2{,}005, \quad n = 0{,}6612$$

den Werth

$$l = 18{,}56.$$

Substituirt man diese Werthe in die Formel 4), so ergiebt sich $V = 0{,}08204$ Cubikcentimeter.

Es fallen also auf eine quadratcentimetergrofse Fläche, welche von der fraglichen Kohlengasflamme in 21,6 Centimeter Entfernung beleuchtet wird, so viel chemische Strahlen, dafs dadurch eine 0,08204 Centimeter hohe Salzsäureschicht auf dieser 1 Quadratcentimeter grofsen Fläche in der Minute erzeugt werden würde, wenn die Strahlen bis zum völligen Erlöschen ihrer chemischen Wirkung eine unendlich grofse Chlorknallgasatmosphäre durchstrahlt hätten.

Denkt man sich nun die Flamme in den Mittelpunkt

1) Diese Ann. Bd CI, S. 258.

einer Kugel, deren Radius $r = 21{,}6$ Centimeter der Entfernung der Flamme vom Insolationsgefäfse gleichkommt, so werden auf einen Quadratcentimeter dieser Kugeloberfläche V Cubikcentimeter und auf der gesammten alles ausgestrahlte Licht empfangenden Kugeloberfläche

$$4\pi r^2 V = 481{,}1 \text{ Cubikcentimeter}$$

Gas in der Minute zu Salzsäure verbunden werden.

Da der Gaszuflufs der untersuchten Flamme 4,105 Cubikcentimeter in der Secunde betrug, so verbrannten in derselben Zeit einer Minute, während welcher diese 481,1 Cubikcentimeter Chlor und Wasserstoff sich photochemisch zu Salzsäure verbanden, 246,3 Cubikcentimeter Leuchtgas.

Man kann daher das Resultat dieser Rechnung auch so ausdrücken:

Wenn ein Cubikcentimeter Leuchtgas in der oben bezeichneten Weise verbrennt, so entstehen so viel chemische Strahlen, dafs dadurch 1,95 Cubikcentimeter Chlorknallgas zu Salzsäure verbunden werden können.

Die mittlere Zusammensetzung des in der Flamme verbrannten Leuchtgases war aber dem Volumen nach:

Wasserstoff	41,42
Grubengas	39,49
Kohlenoxyd	5,97
Elayl	4,57
Ditetryl	3,25
Stickstoff	5,10
Kohlensäure	0,20
	100,00.

Ein Cubikcentimeter dieses Gases giebt bei der Verbrennung eine Wärmemenge, die 1 Grm. Wasser von 0° C. auf 6°,8 C. erhitzt. Da nun ein Cubikcentimeter Wasserstoff, wenn er sich mit Chlor verbindet, 1 Grm. Wasser von 0° C. auf 2°,1 C. erhitzt, so ergiebt sich ferner:

Für jede in der untersuchten Steinkohlengasflamme durch Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft erzeugte Wärmeeinheit werden durch die während dieser Wärmeerzeugung von der Flamme ausgehenden chemischen

Strahlen in einer unendlich grofsen Chlorknallgasatmosphäre nur 0,31 C. Wärmeeinheiten durch die photochemische Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff erzeugt.

Wo es sich darum handelt, die in der Zeit *t* auf ein Flächenelement auffallende Lichtmenge in absolutem Maafse auszudrücken, ist es am zweckmäfsigsten, nach Formel 4) die photochemische Wirkung der auf eine solche Fläche fallenden Strahlen in Höhen einer Salzsäureschicht von 0° C. u. $0^{m},76$ anzugeben, welche über der bestrahlten Fläche erzeugt seyn würde, wenn das auffallende Licht eine unendlich grofse Chlorknallgasschicht parallel durchstrahlt hätte. Man kann der Kürze wegen diese in Metern gemessenen Höhen Lichtmeter nennen.

In solchen Lichtmetern lassen sich namentlich die chemischen Wirkungen am besten ausdrücken, welche von der Sonne ausgehen. Die Gröfse der vom heitern Himmel, oder von den Wolken, oder von der Sonnenscheibe selbst auf ein Flächenelement der Erdoberfläche ausgeübten photochemischen Kraft wird auf diese Weise durch den Höhenstand einer Gasschicht dargestellt, die, wie wir später sehen werden, bei wolkenloser Atmosphäre vom Aufgang bis zum Untergang der Sonne wächst, und zwar mit zunehmender Geschwindigkeit so lange die Sonne den Meridian noch nicht erreicht, mit abnehmender nachdem sie denselben passirt hat, — einer Gasschicht, die sich unter dem Einflusse einer am Himmel vorüberziehenden Wolke mit regellos beschleunigter Geschwindigkeit gleichsam zu einer mit dem Wolkenzuge fortschreitenden Woge aufthürmt oder nur noch unmerklich erhöht, sobald der Himmel von grauen Wolkenschichten verhüllt wird. Der mittlere, den geographischen Längen und Breiten entsprechende, tägliche, monatliche oder jährliche Höhenstand dieser Schicht bedingt das photochemische Clima eines Ortes und führt für die chemischen Wirkungen der Sonne zu analogen Beziehungen, wie sie für die thermischen derselben durch die Isothermen, Isotheren, Isochimen und Isanomalen festgestellt sind.

2. Chemische Wirkungen der atmosphärischen Lichtzerstreuung.

Es würde mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden sein, die Strahlen, welche ein Punkt der Erdoberfläche in Folge der atmosphärischen Lichtzerstreuung vom gesammten Himmelsgewölbe empfängt, direct mit unserem chemischen Photometer zu messen. Versuche dieser Art könnten nur im Freien auf Höhen, die den Horizont nach allen Seiten überragen, oder in ausgedehnten Ebenen fern von allen emporragenden Gegenständen, die das Licht abhalten oder reflectiren, angestellt werden, und noch dazu mit einem Instrumente, das, von dem kleinsten Bündel ungeschwächten Sonnenlichts getroffen, mit der heftigsten Explosion zertrümmert werden würde. Wir vermochten die Schwierigkeiten, welche den Beobachtungen von dieser Seite entgegenstehen, nur dadurch zu umgehen, dafs wir die von einem gemessenen Theile des im Zenith liegenden Himmelsgewölbes auf einen Punkt der Erdoberfläche fallenden Strahlen *chemisch* ,in absolutem Maafse bestimmten und dann das Licht dieses Theiles mit dem Lichte des ganzen Himmelsgewölbes *optisch* verglichen. Um die Mittel zu einer solchen Vergleichung zu gewinnen, war eine ziemlich weitläuftige Experimentaluntersuchung nöthig, auf die wir daher zunächst, da sie die Grundlage aller unserer hierher gehörigen Messungen bildet, etwas ausführlicher eingehen müssen.

Bei photometrischen Untersuchungen über die optische Helligkeit der Atmosphäre begegnet man zunächst einer Schwierigkeit, welche die Wahl der erforderlichen experimentellen Mittel in der lästigsten Weise beschränkt. Das von der Atmosphäre ausgehende Licht ist nämlich, wie bekannt, in gewissen von dem Stande der Sonne abhängigen Zonen polarisirt, und kann daher durch Reflexion verschwinden. Dieser Uebelstand legt dem Beobachter die Beschränkung auf, bei dem einzuschlagenden Verfahren der photometrischen Messung auf Spiegelreflexionen zu verzichten. Es schien uns am einfachsten, um unberührt von der angedeuteten Schwierigkeit unseren Zweck zu erreichen, die *Vorderseite* eines weifsen Papierblattes einmal durch eine ihrer

Gröfse nach bekannten Kugelkreisfläche vom Zenith und dann durch das gesammte Himmelsgewölbe zu erleuchten und die dadurch auf der *Hinterfläche* hervorgebrachte Helligkeit nach einem passenden Verfahren optisch zu messen. Da wir uns indessen nicht verhehlten, dafs diefs Verfahren nur dann fehlerfreie Resultate geben konnte, wenn die Helligkeit der Hinterfläche des Papierblattes sich proportional mit der Intensität der auf die Vorderfläche in sehr verschiedenen Einfallswinkeln auffallenden Strahlen ändert, so schien uns eine Prüfung, ob diese Bedingung unter den angegebenen Verhältnissen wirklich erfüllt wird, unerläfslich. Diese Prüfung wurde auf folgende Weise ausgeführt: Vor dem horizontal stehenden, inwendig geschwärzten Blechrohr *A*, Fig. 9 Taf. I, welches bei *b* durch das zu prüfende Papierblatt geschlossen war, befindet sich ein getheilter Quadrant *B*, dessen Mittelpunkt genau im Mittelpunkte des Papierblattes *b* liegt. *c* ist eine mit Millimetertheilung versehene Alhidade, auf der sich die mit Leuchtgas gespeiste Kastenflamme auf beliebige Entfernungen von *b* einstellen läfst. Durch Drehung der Alhidade auf dem Kreise *B* kann man einen beliebigen Einfallswinkel der von der Flamme auf das Papierblatt *b* fallenden Strahlen herstellen. Im Innern des Rohrs *A* befindet sich bei *a* ein Diaphragma von Zeichenpapier, dessen durch das seitliche Rohr *f* sichtbarer Mittelpunkt durch ein Körnchen eingeschmolzener Stearinsäure transparent gemacht ist. Beleuchtet man diefs Diaphragma von *D* aus durch eine constante schwache Lichtquelle, so erscheint der Stearinfleck bei einer gewissen Entfernung der Lichtquelle *D*, durch das Seitenrohr *f* betrachtet, weifs auf schwarzem Grunde; nähert man die Lichtquelle *D*, so verschwindet der Fleck bei einer gewissen Entfernung, und nähert man sie noch mehr, so tritt derselbe abermals, aber nun schwarz auf weifsem Grunde, hervor. Läfst man nun die Strahlen der Kastenflamme, während die Lichtquelle *D* ungeändert bleibt, einmal senkrecht und dann unter einem am Quadranten gemessenen Einfallswinkel φ auf das Papierblatt *b* fallen, indem man beide Male die

Flamme auf der Alhidade so lange verschiebt, bis der Stearinfleck verschwindet, so ist bei beiden Stellungen der Flamme die Helligkeit der *dem Stearinfleck zugekehrten Seite* des Papiers dieselbe. Genügt nun wirklich das Papierblatt der geforderten Bedingung, so mufs die aus der Stellung und Entfernung der Flamme *berechnete*, auf die *Vorderfläche des Papiers* auffallende Lichtmenge der von der Hinterfläche ausgehenden, durch den Stearinfleck gemessenen gleich seyn.

Bezeichnet man mit $\varphi \varphi_1 \ldots$ die am Quadranten gemessenen Einfallswinkel, unter denen die Strahlen auf das Papierblatt gelangen, und mit $r r_1 \ldots$ diejenigen bei diesen Einfallswinkeln gemessenen Entfernungen der Flamme, bei welchen der Stearinfleck verschwindet, so mufs also, wenn der geforderten Bedingung wirklich genügt wird,

$$\frac{\sin \varphi \, r_1^2}{\sin \varphi_1 \, r^2} = 1$$

seyn.

Die Versuche gaben folgende Resultate:

Tab. 4.

	Schreibpapier.			Zeichenpapier.	Filtrirpapier.
φ	90°	90°	90°	90°	90°
r	250	262	203	146	300
φ_1	56° 15′	33° 45′	22° 30′	33° 45′	33° 45′
r_1	205	167	81	103	186
$\frac{\sin \varphi \, r_1^2}{\sin \varphi_1 \, r^2}$	0,83	0,73	0,42	0,89	0,69

Man sieht, dafs die Zahlen der untersten Horizontalspalte keineswegs = 1 sind, und dafs mithin bei beleuchtetem Papier keine Proportionalität zwischen dem auf der Vorderseite auffallenden und dem von der Hinterseite ausgestrahlten Lichte stattfindet. Es blieb daher nur noch übrig, zu untersuchen, ob durch *unmittelbare* Beleuchtung des mit dem transparenten Stearinfleck versehenen Diaphragmas ein günstigeres Resultat zu erzielen sey. Die Versuche wurden zu diesem Zweck in ähnlicher Weise nur mit dem Unterschiede wiederholt, dafs das Papierblatt entfernt und das

mit dem Stearinfleck versehene Diaphragma der Röhre an dessen Stelle gesetzt wurde. Bei dieser Anordnung gaben die Versuche:

Tab. 5.

φ	90°	90	90	90	90
r	225°	199	178	220	90
φ_1	22° 30′	33° 45′	45° 0′	67° 30′	78° 45′
r_2	140°	150	150	214	221
$\frac{\sin\varphi\, r_1^2}{\sin\varphi_1\, r^2}$	1,01°	1,02	1,00	1,02	0,993

Die Zahlen der untersten Horizontalspalte liegen so nahe an 1, dafs man füglich die bei ihnen vorkommenden Abweichungen unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zuschreiben kann. Papierdiaphragmen mit transparentem Stearinfleck bieten daher ein eben so einfaches als sicheres Mittel dar, photometrische Messungen von solchen Strahlen auszuführen, die unter den verschiedensten Winkeln gegen einen Punkt einfallen. Um am Himmelsgewölbe die für unsere Zwecke nöthigen Bestimmungen nach diesem Verfahren bequem und sicher ausführen zu können, haben wir folgendes Instrument angewandt: *l* Fig. 10, Taf. I ist das die Blechröhre *b* verschliefsende, mit Stearinfleck versehene Papierdiaphragma, welches genau in einer Ebene mit der an *b* gelötheten Metallplatte *cc* eingesetzt ist. Aus diesem inwendig mit matter weifser Farbe angestrichenen Rohre *b* läuft ein engeres, inwendig matt geschwärztes Rohr *d* aus, welches so tief unterhalb *l* und unter einem solchen Winkel eingesetzt ist, dafs man durch dasselbe den Stearinfleck des Diaphragmas *l* sehen kann. Um diefs bequem bewerkstelligen zu können, ist unten der kleine, ebenfalls innen geschwärzte, Kasten *e* angebracht, auf dessen Boden ein Spiegel liegt, in welchem man durch die Oeffnung *f* den Fleck des Diaphragmas beobachtet. Dem Rohr *b* entspricht eine Oeffnung im oberen Boden des im Innern weifs angestrichenen, vorn offenen Blechgehäuses *hi*. An dem diesem

Gehäuse zugewandten Ende der Röhre *b*, welche Fig. 11, Taf. I in umgekehrter Stellung abgebildet ist, befindet sich der getheilte Kreis *aa*, dessen halbe Fläche ausgeschnitten ist. Ueber dieser ausgeschnittenen halbkreisförmigen Oeffnung läſst sich eine um das Centrum der Oeffnung drehbare halbkreisförmige Metallscheibe so drehen und einstellen, daſs ein beliebiger an der Gradtheilung des Kreises meſsbarer Kreissector offen bleibt. Befindet sich in dem Gehäuse *hi* eine constante Lichtquelle, so empfängt die untere Fläche des Diaphragmas *l* eine Lichtmenge, welche durch den an der Kreistheilung ablesbaren Kreisbogen des offenen Licht durchlassenden Kreissectors gemessen wird. Nehmen wir an, daſs der Bogen des geöffneten Kreissectors 180° betrage, und daſs bei dieser Oeffnung die auf die untere Fläche des Diaphragmas *l* auffallende Lichtmenge mehr betrage, als die zu messende von oben auf dasselbe gelangende, so erscheint der Stearinfleck durch die Oeffnung *f* betrachtet dunkel auf hellem Grunde. Stellt man den offenen Kreissector am untern Ende der Röhre *b* auf immer kleinere Bögen ein, so erscheint der Fleck stets heller und heller, bis er völlig verschwindet und nur noch eine völlig homogene weiſse Fläche sichtbar ist. Verkleinert man den Kreissector noch mehr, so erscheint der Fleck wieder, aber nun hell auf dunklem Grunde. Hat man eine solche Einstellung bewerkstelligt, daſs für eine Beleuchtung *A* der Fleck bei *l* gerade verschwunden ist, so wird jede durch irgend eine andere Lichtquelle auf *l* hervorgebrachte Beleuchtung der Beleuchtung *A* gleich seyn, wenn auf dem Diaphragma abermals weder ein heller noch dunkler Fleck sichtbar ist.

Für Himmelsbeobachtungen wendet man zu dem Diaphragma *l* am besten möglichst weiſses Zeichenpapier von ungefähr der doppelten Dicke des gewöhnlichen Schreibpapiers an. Ein kleiner nicht transparenter Ring auf transparentem mit Stearinsäure getränktem Papiergrunde eignet sich noch besser zum Beobachten, als ein bloſser transparenter Fleck auf ungetränktem Papier. Um den ersteren zu erzeugen, verfährt man auf folgende Weise: man erwärmt

das Zeichenpapier auf einer mit Fliefspapier bedeckten Metallplatte und reibt eine kleine Menge auf dem erwärmten Papier geschmolzene Stearinsäure [1]) dergestalt mit dem Finger ein, dafs ein möglichst kreisrunder ungetränkter Fleck übrig bleibt. Nach dem Erkalten der Platte legt man ein Körnchen Stearinsäure genau in das Centrum des ungeölten Flecks und erwärmt gelinde, bis die geschmolzene Säure von dem Papier eingesogen ist. Es bleibt dann ein kleiner ungetränkter Ring auf dem getränkten Papiergrunde zurück, der am zweckmäfsigsten gegen 1 bis 2^{mm} breit ist und 5 bis 6^{mm} im Durchmesser hält.

Da, wie bereits früher erwähnt, die Umstände nur erlauben, die chemischen Wirkungen einer bestimmten Kugelkreisfläche vom Zenith zu messen, so kam es, um die Wirkungen des gesammten Himmelsgewölbes bestimmen zu können, vor Allem darauf an, mittelst des eben beschriebenen Photometers die Lichtmenge, welche das ganze Himmelsgewölbe auf einen Punkt der Erdoberfläche aussendet, mit der Lichtmenge zu vergleichen, welche zu derselben Zeit von einer gemessenen Kugelkreisfläche des Zeniths auf denselben Punkt fällt. Da das photochemisch zu messende Himmelsstück 300 bis 800mal lichtschwächer ist als das ganze Himmelsgewölbe, so reichte der Umfang unseres Instruments zur unmittelbaren Vergleichung so grofser Lichtunterschiede nicht mehr aus. Um daher das zu messende Licht auf einen bekannten Bruchtheil zu schwächen, haben wir uns einer concentrisch über das Photometerdiaphragma gesetzten hohlen, metallenen, innen geschwärzten Halbkugel, Fig. 12, Taf. I bedient, die mit 184 in gleichen Entfernungen angebrachten Löchern von bekanntem und genau gleichem Durchmesser versehen war. Zur Messung des Flächenstücks am Himmel, dessen Helligkeit bestimmt werden sollte, diente ein innen geschwärzter Röhrenaufsatz, dessen oberes Ende mit einem ähnlichen Sectorenkreis versehen war, wie er sich am untern Ende der Photometerröhre *b*, Fig. 10 Taf. I be-

1) In Ermangelung derselben kann man ein gewöhnliches Stearinlicht benutzen.

findet. Dieser Röhrenaufsatz konnte vermittelst einer kreisförmigen Nuth so auf den Teller *cc* des Photometers aufgesteckt werden, dafs sich der Ring des Papierdiaphragmas im Mittelpunkte seines unteren Endes befand.

Man beginnt die Beobachtung damit, dafs man die Halbkugel über das Diaphragma stellt und, während dasselbe durch die Löcher der Halbkugel vom Himmelsgewölbe beleuchtet wird, den unteren Kreissector des Photometers so weit öffnet, dafs der Ring auf dem Papierdiaphragma gerade verschwindet. Die Lichtmenge, welche der Himmel unter diesen Umständen dem Diaphragmenringe zusendet, wollen wir $= 1$ setzen; beträgt der durch die Löcher hinweggenommene Theil der Halbkugeloberfläche Q, die ganze Oberfläche der Halbkugel aber Q_1, so ist die Lichtmenge, welche das ganze, ohne die Halbkugel auf das Diaphragma wirkende Himmelsgewölbe dem Diaphragmenringe zusenden würde,

$$\frac{Q_1}{Q}.$$

Ersetzt man nun, ohne weiter etwas an dem Apparate zu ändern, die Halbkugel durch den Röhrenaufsatz Fig. 11, Taf. I und stellt man den oberen Kreissector so ein, dafs der Ring des Diaphragmas wieder verschwindet, so empfängt das Diaphragma abermals die Lichtmenge 1. Nennen wir q den im Zenith liegenden Theil des ganzen Himmelsgewölbes, welcher sein Licht durch den Sector des Röhrenaufsatzes auf den Diaphragmenring ausstrahlt, und q_1 eine beliebig angenommene Kugelkreisfläche vom Zenith, ausgedrückt in derselben Einheit wie q, so ist die von dieser angenommenen Kugelkreisfläche q_1 auf das Diaphragma auffallende Lichtmenge $\frac{q_1}{q}$, und das Verhältnifs der gemessenen ganzen Lichtmenge des Himmelsgewölbes zu der Lichtmenge der Kugelkreisfläche q_1

$$\frac{Q_1 q}{Q q_1}.$$

Ist dann die von dem Lichte des Zenithstücks q' auf einen Punkt des Beobachtungsortes ausgeübte chemische Wirkung

w bekannt, so erhält man die Wirkung W, welche das Licht des ganzen Himmelsgewölbes auf denselben Punkt ausübt, durch die Gleichung

$$W = \frac{Q_1}{Q} \cdot \frac{q}{q_1} w$$

Das Verhältnifs $\frac{Q_1}{Q}$ ergiebt sich leicht aus folgender Betrachtung: Ist r der Radius der Halbkugel, so ist $Q_1 = 2\pi r^2$; ist weiter d der Durchmesser eines Loches, so ist der durch dasselbe fortgenommene Theil der Halbkugel gleich

$$4\pi r^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2}$$

wo Θ durch die Gleichung

$$\sin \Theta = \frac{d}{2r}$$

bestimmt ist. Sind n Löcher vorhanden, so ist also

$$Q = n\, 4\, \pi\, r^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2}$$

mithin

$$\frac{Q_1}{Q} = \frac{1}{2 n \sin^2 \frac{\Theta}{2}}$$

Bei unserem Apparate war $n = 184$; $d = 0{,}775^{mm}$; $r = 77{,}5^{mm}$. Daraus erhält man für $\frac{Q_1}{Q}$ den Werth 436.

q findet man auf folgende Weise: Es sey d_1 der Durchmesser der Oeffnung des auf dem Röhrenaufsatze befindlichen Sectorenkreises, r_1 die Entfernung eines Punkts der Peripherie dieser Oeffnung von dem Mittelpunkte des Stearinflecks des Papierdiaphragmas, endlich ψ der in Graden ausgedrückte Winkel des Sectors, durch welchen das Licht hindurchgelassen wird, so ist, wenn

$$\frac{d_1}{2 r_1} = \sin \Theta_1$$

und die Oberfläche der Himmelskugel $= 2\pi$ gesetzt wird,

$$q = \frac{\psi}{360} 4\pi \sin^2 \frac{\Theta_1}{2}$$

Setzt man q_1 (dessen Gröfse willkührlich angenommen

werden kann) gleich dem 1000sten Theile des Himmelsgewölbes, d. h. setzt man

$$q_1 = \frac{2\pi}{1000}$$

so ist also

$$\frac{q}{q_1} = \frac{50}{9}\,\psi \sin^2 \frac{\Theta_1}{2}$$

Bei unserem Apparat war $d_1 = 45{,}5^{mm}$; $r_1 = 190{,}6^{mm}$. Daraus folgt $\frac{q}{q_1} = 0{,}0197\,\psi$.

Die auf ein horizontales Flächenelement vom ganzen Himmelsgewölbe auffallende Lichtmenge J, ausgedrückt durch die als Einheit angenommene Lichtmenge, welche zu derselben Zeit von einem Zenithstück ausgeht, das $\frac{1}{1000}$ vom ganzen Himmelsgewölbe beträgt, ergiebt sich daher aus der Gleichung

$$\frac{Q_1}{Q} \cdot \frac{q}{q_1}\,\psi = 8{,}58\,\psi = J.$$

Um die Werthe von J genau zu erhalten, sind gewisse Vorsichtsmafsregeln unerläfslich, deren Nichtbeachtung zu selbst groben Fehlern Veranlassung geben würde. Vor Allem ist darauf zu achten, dafs bei je zwei vergleichenden Beobachtungen die Helligkeit der inneren weifsen Wände des Photometergehäuses ih, welches den Diaphragmenring von unten beleuchtet, keine Veränderung erleidet. Empfangen diese Wände ihr Licht durch Reflexe von Bergwänden, Häusermauern, oder anderen nahegelegenen Gegenständen, so kann schon ein zufällig auf solche Objecte fallender Schatten das Resultat der Messung unbrauchbar machen. Selbst dadurch, dafs unvorsichtiger Weise bei der Einstellung am Sectorenkreise ein Theil des vom Himmel in das Gehäuse fallenden Lichts durch die Hand des Beobachters abgehalten wird, können erhebliche Fehler entstehen. Um vor diesen und allen anderen Irrthümern sicher zu seyn, beleuchtet man die weifsen Wände des Gehäuses lediglich nur mit Licht vom Himmelsgewölbe selbst, indem man alle anderen direct von der Sonne ausgehenden Bestrahlungen sorgfältig vermeidet. Dafs weder die Oeffnung des Röhren-

aufsatzes *aa* Fig. 11, Taf. I, noch die Halbkugel Fig. 12 Taf. I während der Beobachtungen direct von der Sonne beschienen werden darf, versteht sich von selbst. Man beschattet dieselben am besten durch eine Pappscheibe, welche in einiger Entfernung vom Instrumente mittelst einer Stange vor die Sonne gehalten wird. Beträgt diese Entfernung gegen 3 Meter, so hat man nicht zu befürchten, dafs dadurch noch ein mefsbarer Theil des vom Himmelsgewölbe ausgehenden Lichts mit abgehalten wird. Da die Helligkeitsverhältnisse des Himmelsgewölbes schon durch unerhebliche Wolkenmassen wesentlich verändert werden, so lassen sich allgemeine Schlüsse natürlicher Weise nur aus solchen Beobachtungen ziehen, welche an einem vollkommen wolkenlosen Himmel angestellt werden. Durchaus heitere Tage sind aber in unsern Breiten so selten, dafs man deren kaum 8 bis 10 durchschnittlich auf den Zeitraum eines Jahres rechnen kann [1]). Wir müssen es daher als einen besonderen Glücksfall betrachten, dafs wir eine vollständige Reihe stündlicher Helligkeitsbeobachtungen haben ausführen können, bei denen die Bläue des Himmelsgewölbes auch nicht durch den leisesten Anflug eines Wölkchens getrübt wurde. Diese Beobachtungen sind am 6. Juni 1858 auf dem Gipfel des 376 Meter über das Meeresniveau und 105 Meter über den Spiegel des vorbeifliefsenden Neckars sich erhebenden Gaisbergs bei Heidelberg angestellt. Auf der bewaldeten Spitze dieses Hügels erhebt sich ein gegen 40 Fufs hohes Schaugerüst, welches die höchsten Baumgipfel überragt und nach allen Seiten hin einen vollkommen freien Horizont darbietet. Bei einer von Tagesanbruch bis nahe zu Sonnenuntergang anhaltenden, ziemlich starken Brise von Osten zeigte die Luft während der ganzen Dauer der Beobachtungen eine solche Klarheit, dafs das jenseits der Rheinebene liegende, gegen 4 Meilen entfernte Hardtgebirge nicht nur in seinen Contouren, sondern selbst in seinen gröfseren Reliefformen mit blofsem Auge sichtbar blieb.

1) In Rom giebt es nach achtjährigen Beobachtungen des Pater **Angelo Secchi** nur 21 solcher Tage im Jahre.

Das specielle bei den Beobachtungen befolgte Verfahren war folgendes: Nachdem die durchlöcherte Halbkugel aufgesetzt, gehörig durch die Pappscheibe vor den directen Strahlen der Sonne geschützt, der Diaphragmenring durch Einstellung des unteren Kreissectors zum Verschwinden gebracht und dann die Zeit beobachtet war, wurde die Halbkugel rasch entfernt und durch den in gleicher Weise beschatteten Röhrenaufsatz ersetzt. Sobald durch Einstellnng des an diesem letzteren befindlichen Sectorenkreises der Ring abermals zum Verschwinden gebracht war, wurde die Zeit wieder beobachtet und das Mittel beider Zeitbestimmungen als die Beobachtungszeit angenommen. Die in Graden und Zehnteln derselben gemessene Oeffnung ψ des Sectorenkreises am Aufsatzrohr giebt, wie wir oben gezeigt haben, mit 8,58 multiplicirt, die Lichtmenge J, welche der Diaphragmenring vom *gesammten* Himmelsgewölbe empfängt, wenn man als Einheit diejenige Lichtmenge annimmt, welche derselbe Diaphragmenring zu derselben Zeit von einem Stücke des Zeniths empfängt, welches den tausendsten Theil des gesammten Himmelsgewölbes umfaſst.

Die folgende Tabelle giebt die am 6. Juni 1858 angestellten Messungen in Mitteln aus je vier unabhängig von einander ausgeführten Beobachtungen. Die erste Verticalspalte enthält die Nummer der Beobachtung, die zweite die auf wahre Sonnenzeit reducirten Beobachtungszeiten, die dritte die Werthe von ψ, und die vierte endlich die gesuchten aus ψ berechneten Werthe von J.

Tab. 6.

I.	II.	III. ψ.	IV. J.
1	5^h 38′ a. m.	88,8	762
2	6 8	86,0	738
3	7 25	74,2	637
4	8 52	56,0	481
5	9 32	50,4	432
6	10 9	47,2	405

I.	II.		III.	IV.
			ψ.	J.
7	10	43	42,0	360
8	11	26	37,8	324
9	12	1 p. m.	35,8	307
10	12	32	38,4	330
11	12	57	42,0	360
12	1	24	47,4	407
13	2	4	50,0	429
14	2	38	53,0	455
15	3	21	60,8	522
16	3	57	68,8	590
17	4	42	76,0	652
18	5	20	79,6	683
19	6	2	88,0	755

Die vom ganzen Himmelsgewölbe auf den, als Flächenelement gedachten, Diaphragmenring auffallenden Lichtmengen, welche unter *J* aufgeführt sind, drücken keineswegs die mit der jedesmaligen Helligkeit des Zeniths verglichenen *mittleren* Helligkeiten des ganzen Himmelsgewölbes aus, da nur die Strahlen vom Zenith das beleuchtete Flächenelement senkrecht trafen, alle übrigen von Punkten immer gröfserer Zenithdistanzen ausgehende Strahlen aber in immer gröfseren Einfallswinkeln auf das Diaphragma gelangten. Die mittlere Helligkeit des ganzen mit der jedesmaligen Zenithhelligkeit verglichenen Himmelsgewölbes würde sich eben so leicht bestimmen lassen, wenn man statt der angewandten eine andere durchlöcherte Halbkugel benutzte, bei der die Anzahl oder Gröfse der angebrachten Löcher sich umgekehrt verhält, wie die Cosinusse ihrer Abstände von der Verticalen.

Die chemische Beleuchtung, welche vom gesammten Himmelsgewölbe auf ein horizontales Flächenelement der Erdoberfläche ausgeübt wird, hängt von dem Stande der Sonne über dem Horizonte und von der Beschaffenheit der Atmosphäre ab. Zeigte die letztere bei wolkenlosem Him-

mel erhebliche Veränderungen der Durchsichtigkeit, so würde man nur, auf eine längere Reihe zu verschiedenen Jahreszeiten wiederholter Beobachtungen gestützt, hoffen dürfen, die nöthigen Mittelwerthe zu gewinnen, um daraus ein allgemeines Gesetz für die atmosphärische Extinction und die Vertheilung der photochemischen Kräfte auf der Erde ableiten zu können. Glücklicher Weise läfst sich aus der classischen Untersuchung über die Helligkeit der Fixsterne [1]), mit der Hr. L. Seidel die Wissenschaft bereichert hat, entnehmen, dafs die atmosphärische Extinction bei wolkenlosem Himmel so wenig veränderlich ist, dafs man ihre Schwankungen füglich vernachlässigen kann. Seidel spricht sich in einem zu München gehaltenen Vortrage [2]) über diesen Gegenstand in folgenden Worten aus:

»Es hat sich glücklicher Weise herausgestellt, was man kaum hoffen durfte zu finden, nämlich dafs die Schwankungen, welche im Durchsichtigkeitsgrade der Luft von einer Nacht zur andern sich ergeben, bei einer mäfsigen Vorsicht in der Auswahl der Nächte sich in ziemlich engen Gränzen halten.«

Wir haben daher keinen Anstand genommen, von den Ungleichheiten in dem Extinctionsvermögen des wolkenlosen Himmels ganz abzusehen und die chemische Beleuchtung der Erdoberfläche lediglich als eine Function der Zenithdistanz der Sonne zu betrachten. Wir verhehlen uns dabei nicht, dafs die aus einer verhältnifsmäfsig nur geringen Zahl von Beobachtungen abgeleiteten Constanten der von uns gegebenen Formeln noch Unsicherheiten darbieten können, die nicht unerheblich sind. Aber wir glauben, und hoffen es später zu zeigen, dafs der Grad von Zuverlässigkeit, welchen wir zu erreichen im Stande gewesen sind, genügt, um die empirischen Gesetze daraus herzuleiten, nach welchen die chemische von der Sonne stammende

1) Abhandl. der königl. bayer. Akad. d W., II. Cl., VI. Bd, 3. Abth.
2) Wissenschaftliche Vorträge, gehalten zu München im Winter 1858, S. 301. Braunschweig, bei Vieweg u. Sohn.

Kraft für den Fall einer unbewölkten Atmosphäre auf der Erdoberfläche zur Vertheilung kommt.

Zur Berechnung der den Beobachtungszeiten entsprechenden Zenithdistanzen φ diente die Gleichung 5) $\cos\varphi = \cos\delta \cos t \cos p + \sin\delta \sin p$, wo δ die Declination der Sonne am Beobachtungstage ($+22^\circ\ 39'\ 30''$); p die Polhöhe des Beobachtungsortes ($49^\circ\ 24'\ 25''$) und t den Stundenwinkel der Sonne bedeutet.

Die folgende Tabelle 7 giebt die obigen Beobachtungen vom 6. Juni 1858 auf die den Beobachtungszeiten entsprechenden Zenithdistanzen der Sonne bezogen. Die erste Columne enthält die Zeit der Beobachtungen in wahrer Sonnenzeit; die zweite die diesen Zeiten entsprechenden Stundenwinkel; die dritte die entsprechenden Zenithdistanzen der Sonne, und die vierte giebt die Lichtmenge, welche ein Flächenelement vom gesammten Himmelsgewölbe empfängt, verglichen mit der zur Beobachtungszeit vom tausendsten Theile des Himmelsgewölbes im Zenith auf dieselbe Flächeneinheit fallenden Lichtmenge.

Tab. 7.

Nummer der Beobach	I. Zeiten der Beobacht.	II. t Stundenwinkel der ☉	III. φ Zenithdistanz der ☉	IV.
1	5^h 38′ a. m.	95° 30′	76° 25′	762
2	6 8	88 0	71 44	738
3	7 25	68 45	59 19	637
4	8 52	47 0	45 24	481
5	9 32	37 0	39 28	432
6	10 9	27 45	34 31	405
7	10 43	19 15	30 45	360
8	11 26	8 30	27 34	324
9	12 1 p. m.	0 15	26 47	307
10	12 32	8 0	27 29	330
11	12 57	14 15	29 1	360
12	1 24	21 0	31 27	407
13	2 4	31 0	36 11	429
14	2 38	39 30	40 54	455
15	3 21	50 15	47 26	522
16	3 57	59 15	53 10	590
17	4 42	70 30	60 28	652
18	5 20	80 0	66 38	683
19	6 2	90 30	73 18	755

Die Werthe J in der Spalte IV lassen sich als Function der Zenithdistanzen φ durch die lineare Gleichung

$$6)\quad J = 77{,}0 + 9{,}275\,\varphi$$

mit einer den Fehlergränzen der Beobachtungen entsprechenden Genauigkeit darstellen.

Mit Hülfe dieser Gleichung haben wir für die Zenithdistanzen der Sonne von 20° bis 90° das entsprechende Beleuchtungsvermögen des Himmelsgewölbes berechnet und in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 8.

φ	l	φ	l	φ	l	φ	l	φ	l	φ	l	φ	l
20	263	30	355	40	448	50	541	60	634	70	726	80	819
21	272	31	365	41	457	51	550	61	643	71	736	81	828
22	281	32	374	42	467	52	559	62	652	72	745	82	838
23	290	33	383	43	476	53	569	63	661	73	754	83	847
24	300	34	392	44	485	54	578	64	671	74	764	84	856
25	309	35	402	45	494	55	587	65	680	75	773	85	865
26	318	36	411	46	504	56	597	66	689	76	782	86	875
27	327	37	420	47	512	57	606	67	699	77	791	87	884
28	337	38	430	48	522	58	615	68	708	78	801	88	893
29	346	39	439	49	532	59	624	69	717	79	810	89	902
												90	912

Die Werthe von φ als Abscissen auf die zugehörigen Werthe von l als Ordinaten bezogen, geben die Curve Fig. 12 Taf. III. Die neben derselben sichtbaren Kreuzchen stellen die Vormittags, und die Punkte die Nachmittags gemessenen Helligkeiten dar, und lassen deutlich erkennen, dafs die Beleuchtungen durch das Himmelsgewölbe Morgens und Nachmittags bei gleichen Zenithdistanzen nur wenig von einander abweichen, obwohl Temperatur und Feuchtigkeitszustand zu diesen verschiedenen Tageszeiten erheblich variiren mufsten.

Tabelle 8 giebt also für eine beliebige Zenithdistanz der Sonne das Verhältnifs der optisch gemessenen Lichtmenge, welche von einer bestimmten Kugelkreisfläche im Zenith geliefert wird, zu der ebenfalls optisch gemessenen Lichtmenge, welche vom gesammten Himmelsgewölbe ausgeht. Die chemisch gemessene Lichtmenge, welche von

derselben Kugelkreisfläche ausgeht, mit jener optisch gemessenen Lichtmenge des ganzen Himmels multiplicirt, mufs daher die chemische Wirkung geben, welche vom gesammten Himmelsgewölbe auf ein horizontal gedachtes Flächenelement ausgeübt wird. Unserer oben gegebenen Definition zufolge ist aber die von einem solchen Zenithstück auf die Flächeneinheit ausgestrahlte Lichtmenge nichts anderes als die chemische Helligkeit jenes Zenithstücks. Wir haben daher eine Reihe solcher Helligkeitsbestimmungen mit unserem chemischen Photometer zu verschiedenen Zeiten und bei verschiedenen Zenithdistanzen der Sonne nach dem Verfahren ausgeführt, welches oben näher beschrieben ist. Ein Theil dieser Beobachtungen wurde am 18. October 1856, ein anderer am 23. Juli und 5. August 1858 bei heiterem Himmel mit einem Apparate angestellt, dessen Gasmischung das Maximum der Empfindlichkeit erreicht hatte. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 9.

No. der Versuche	Wahre Sonnenzeit	Zenithdistanz der ⊙	Wirkung in Scalentheilen	Chemische Helligkeit eines Zenithstücks von $\frac{1}{1000}$ des ganzen Himmelsgewölbes in Lichteinheiten
1	1856. 18 Oct. 6h 46′ a. m.	90° 4′	0,00	0,0
2	6 51	89 17	0,6	23,23
3	5 55	88 39	0,8	32,48
4	7 3	87 25	1,9	71,13
5	7 7	86 48	2,19	81,0
6	7 17	85 16	3,15	116,3
7	7 23	84 22	4,42	126,5
8	7 41	81 41	4,81	177,6
9	8 5	78 14	6,01	222,2
10	8 11	77 25	6,40	236,8
11	8 33	74 27	7,82	289,2
12	9 8	70 7	8,56	316,6
13	3 53 p. m.	77 58	5,44	200,8
14	1858, 23. Juli 7 30 a. m	60 21	6,94	485,8
15	7 52	56 47	7,93	555,1
16	8 52	47 21	10,06	704,2
17	9 46	39 36	11,82	827,4
18	10 15	36 0	13,04	912,8
19	10 48	32 37	13,72	960,4

No. der Versuche	Wahre Sonnenzeit	Zenithdistanz der ☉	Wirkung in Scalentheilen	Chemische Helligkeit eines Zenithstücks von $\frac{1}{1000}$ des ganzen Himmelsgewölbes in Lichteinheiten
20	1858, 23. Juli 11ʰ 20′ a. m.	30° 22′	15,26	1068,2
21	12 0	29 18	16,04	1122,8
22	1858, 5. Aug. 7 46 a. m.	60 1	7,59	531,3
23	8 11	56 1	8,65	605,4
24	8 51	49 52	9,79	685,3
25	9 17	46 5	10,32	722,4

Zur Berechnung der in der letzten Verticalspalte angegebenen, in Lichteinheiten ausgedrückten Helligkeit ergeben sich für Vers. 1 bis 13 folgende Factoren: $R = 1{,}777$; $L = 1{,}45$; $N = 1{,}031$; $n = 2{,}249$; $d = 0^m{,}0530$; $r = 1^m{,}474$; bei den andern Beobachtungen war $d = 0^m{,}059$ und $r = 2^m{,}260$, während die übrigen Werthe ungeändert bleiben.

Die chemischen Helligkeiten w der $\frac{1}{1000}$ vom ganzen Himmelsgewölbe betragenden Zenithkreisfläche, welche die letzte Verticalspalte enthält, lassen sich mit befriedigender Genauigkeit als Function der ihnen zugehörigen Zenithdistanzen der Sonne φ durch folgende Gleichung darstellen

$$7)\quad w = 1182{,}7 - 13{,}85\,\varphi + \frac{8884{,}9}{\varphi}$$

deren Zahlenwerthe nach der Methode der kleinsten Quadrate aus sämmtlichen Beobachtungen berechnet sind.

Mit Hülfe dieser Formel ist die folgende Tabelle 10 berechnet, welche also für die mit φ bezeichneten Zenithdistanzen der Sonne die Lichtmenge in Lichteinheiten angiebt, die von einer, den tausendsten Theil des ganzen Himmelsgewölbes ausmachenden, im Zenith liegenden Kugelkreisfläche auf ein an der Erdoberfläche gedachtes Flächenelement senkrecht auffallen.

Tab. 10.

Zenithdistanz der ☉ φ	Chem. Helligkeit in Lichteinh. w	φ	w	φ	w	φ	w
20°	1350,0	38	890,1	56	565,7	74	277,7
21	1315,0	39	870,2	57	549,0	75	262,2
22	1281,9	40	850,6	58	532,5	76	246,6
23	1250,6	41	831,5	59	515,9	77	231,1
24	1220,5	42	812,5	60	499,6	78	216,7
25	1192,0	43	793,6	61	483,5	79	201,2
26	1164,4	44	775,1	62	467,2	80	184,8
27	1137,7	45	756,8	63	451,1	81	170,4
28	1112,2	46	738,7	64	435,1	82	155,0
29	1087,4	47	720,8	65	419,2	83	139,7
30	1063.3	48	703,0	66	403,3	84	125,5
31	1039,9	49	685,3	67	387,2	85	110,3
32	1017,2	50	667,8	68	371,5	86	95,0
33	994,9	51	650,4	69	355,8	87	79,8
34	973,0	52	633,4	70	340,1	88	64,6
35	951,7	53	616,3	71	324,3	89	49,5
36	930,9	54	599,2	72	308,9	90	34,4
37	910,4	55	582,3	73	293,4		

Die Curve Fig. 13 Taf. III zeigt, wie genau sich die berechneten Werthe den beobachteten anschliefsen. Die neben derselben befindlichen einfachen Punkte bezeichnen die am 23. Juli 1858 angestellten Beobachtungen; die kleinen kreisförmigen Bezeichnungen die am 5. August 1858, und die Kreuze die am 18. October 1856 angestellten. Da diese Beobachtungen in verschiedenen Jahren und zu verschiedenen Jahres- und Tageszeiten ausgeführt wurden, so läfst sich aus dem verhältnifsmäfsig nahen Anschlufs derselben an die berechnete Curve auch hier, wie bei den oben mitgetheilten optischen Himmelsbeobachtungen der Schlufs ziehen, dafs Veränderungen in der Temperatur und im Feuchtigkeitszustande der Luft keinen sehr erheblichen Einflufs auf die Lichtzerstreuung der nebelfreien und wolkenlosen Atmosphäre ausüben, und dafs mithin die chemischen Wirkungen bei entgegengesetzten, gleich weit vom Culminationspunkte der Sonne abstehenden Stundenwinkeln ohne Gefahr eines merklichen Fehlers gleichgesetzt werden können.

Nach diesen Untersuchungen können wir uns zur Bestimmung der chemischen Wirkung wenden, welche das gesammte wolkenlose Himmelsgewölbe auf ein horizontales Flächenelement bei den verschiedenen Zenithdistanzen der Sonne ausübt. Die mit l bezeichneten Zahlen der oben mitgetheilten Tabelle 8 geben das Verhältnifs der vom ganzen Himmel auf das Flächenelement fallenden *optisch gemessenen* Strahlen zu den von einem bestimmten Zenithstück auf das Flächenelement fallenden ebenfalls *optisch gemessenen* Strahlen. In Tab. 10 sind ferner die *chemisch gemessenen* Wirkungen desselben Zenithstücks zusammengestellt. Da nun, wie wir früher gezeigt haben, bei *ein und derselben Lichtquelle* die optischen Wirkungen den chemischen proportional sind, so braucht man nur die gleichen Zenithdistanzen entsprechenden Zahlen beider Tabellen mit einander zu multipliciren, um die gesuchte Gesammtwirkung des ganzen Himmelsgewölbes zu erhalten. Die so gefundenen Wirkungen w_1 lassen sich als Function der Zenithdistanz der Sonne in einer für die weitere Rechnung bequemen Form durch die nach Potenzen der Cosinusse der Zenithdistanzen fortschreitenden Reihe

$$8) \quad w_1 = a + b \cos \varphi + c \cos^2 \varphi + \ldots$$

ausdrücken, in der das vierte Glied schon vernachlässigt werden kann. Wir haben die Coëfficienten $a\,b\,c$ nach der Methode der kleinsten Quadrate aus folgenden acht Werthen von φ und w_1 berechnet

Tab. 11.

φ	w_1
90	31370
80	151400
70	246800
60	316700
50	361300
40	381100
35	382500
30	377500

Die Rechnung giebt die Formel:

9) $w_1 = 27760 + 808490 \cos\varphi - 459960 \cos^2\varphi$,

mit Hülfe deren die folgende Tabelle 12 berechnet ist. In derselben ist die vom ganzen Himmelsgewölbe ausgehende chemische Wirkung w_1 nicht in Lichteinheiten, sondern in Lichtgraden, deren jeder 10000 Lichteinheiten enthält, ausgedrückt:

Tab. 12.

φ	w_1	φ	w_1	φ	w_1	φ	w_1	φ	w_1	φ	w_1
31	38.29	41	37,60	51	35,45	61	31,17	71	24,22	81	14,30
32	38,26	42	37,47	52	35,11	62	30,60	72	23,37	82	13,15
33	38,24	43	37,31	53	34,78	63	30,00	73	22,48	83	11,95
34	38.21	44	37,14	54	34,40	64	29,38	74	21,56	84	10,72
35	38,14	45	36,96	55	34,02	65	28,73	75	20,62	85	9,47
36	38,08	46	36,74	56	33,61	66	28,06	76	19,64	86	8,19
37	38,01	47	36,53	57	33,17	67	27,34	77	18,64	87	6,88
38	37,93	48	36,30	58	32,72	68	26,61	78	17,60	88	5,54
39	37,85	49	36,02	59	32,22	69	25,84	79	16,53	89	4,17
40	37,72	50	35,75	60	31,70	70	25,05	80	15,43	90	2,77

Diese Lichtgrade w_1 drücken also die chemische Wirkung aus, welche das gesammte Himmelsgewölbe in der Zeit einer Minute je bei der successiven Zenithdistanz der Sonne φ auf einem horizontalen Flächenelement der Erdoberfläche ausübt. In der Curve Fig. 14 Taf. III ist die Abhängigkeit der chemischen Wirkungeu von den als Abscissen aufgetragenen Zenithdistanzen der Sonne graphisch dargestellt. Die neben derselben befindlichen Punkte bezeichnen die Werthe der Tab. 11, aus welchen die Curve abgeleitet ist, und zeigen, wie genau sich die beobachteten Zahlen den berechneten anschliefsen.

Mit Hülfe der eben gegebenen Gleichung

$$\cos\varphi = \cos\delta \cos p \cos t + \sin\delta \sin p$$

und der auf *Lichtgrade* sich beziehenden Formel

9) $w_1 = 2,776 + 80,849 \cos\varphi - 45,996 \cos^2\varphi$

oder der Tabelle 12 läfst sich das chemische Beleuchtungsvermögen des heiternHimmels für einen geographisch bestimmten

Ort und eine gegebene Zeit berechnen. Wir geben als Beispiel einer solchen Berechnung das in Lichtgraden ausgedrückte Beleuchtungsvermögen w_1, welches zur Zeit der Tag- und Nachtgleichen während der verschiedenen Tagesstunden zu Cairo, Neapel, Heidelberg, Manchester, Petersburg, Reykjavík und auf der Melville-Insel von der wolkenfreien Atmosphäre ausgeübt wird.

Tab. 13.

	Melville-Insel	Reykjavík	Petersburg	Manchester	Heidelberg	Neapel	Cairo
6^h a. m. oder 6^h p. m.	27,70	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77
7 » » 5 »	8,06	11,32	14,49	14,19	15,09	16,84	18,59
8 » » 4 »	12,61	18,22	20,13	22,81	24,21	26,77	29,15
9 » » 3 »	16,20	23,34	25,64	28,72	30,24	32,87	35,03
10 » » 2 »	18,78	26,76	29,20	32,30	33,74	35,80	37,58
11 » » 1 »	20,32	28,67	31,14	34,10	35,43	37,20	28,23
12 » »	20,83	29,30	31,74	34,67	35,91	37,49	38,30

Die aus diesen Zahlen construirten Curven Fig. 15 Taf. III geben eine graphische Darstellung von diesen stündlichen Variationen der chemischen Lichtzerstreuung des wolkenlosen Himmels zu dieser Zeit der Tag- und Nachtgleichen.

Wir gehen nun zur Berechnung der chemischen Wirkungen über, welche das durch atmosphärische Lichtzerstreuung während eines längeren Zeitraums zur Erde gelangende Licht auf ein horizontal gedachtes Flächenelement ausübt.

Es bedeute wie früher w_1 die Wirkung dieses Lichts während einer Minute bei dem Stundenwinkel der Sonne t; W sei die Wirkung desselben während einer Zeit, in der der Stundenwinkel von $t_,$ bis $t_{,,}$ wächst, dann ist

$$W = \frac{12 \times 60}{\pi} \int_{t_,}^{t_{,,}} w_1\, dt$$

vorausgesetzt, dafs die Einheit, in der der Stundenwinkel ausgedrückt wird, der Winkel ist, dessen Bogen dem Radius gleich ist. Nun ist aber

$$w_1 = a + b\cos\varphi + c\cos^2\varphi$$

und $$\cos\varphi = \sin\delta\sin p + \cos\delta\cos p\cos t;$$

daraus ergiebt sich, wenn man der Kürze wegen setzt:

$$\sin\delta\sin p = \alpha$$
$$\cos\delta\cos p = \beta$$

$$10)\quad W = \frac{12\times 60}{\pi}\left\{\begin{array}{ll}\left[a + b\alpha + c\left(\alpha^2 + \frac{\beta^2}{2}\right)\right] & (t_{\prime\prime} - t_\prime) \\ + \; (b\beta + 2c\alpha\beta) & (\sin t_{\prime\prime} - \sin t_\prime) \\ + \; \frac{1}{4}c\beta^2 & (\sin 2t_{\prime\prime} - \sin 2t_\prime)\end{array}\right\}$$

Dieser Ausdruck vereinfacht sich etwas, wenn man die Wirkung für den ganzen Tag von Sonnenaufgang bis Sonnenuntergang sucht; es wird dann

$$t_\prime = - t_{\prime\prime}$$

und $$\cos t_{\prime\prime} = -\operatorname{tg}\delta\operatorname{tg}p \text{ d. h.} = -\frac{\alpha}{\beta}$$

und daher

$$W = \frac{24\times 60}{\pi}\left\{\begin{array}{l}\left[a + b\alpha + c\left(\alpha^2 + \frac{\beta^2}{2}\right)\right] t_{\prime\prime} \\ + \; (b\beta + \frac{3}{2}c\alpha\beta)\sin t_{\prime\prime}\end{array}\right\}.$$

Noch viel einfacher wird diese Gleichung, wenn man sie auf die Zeit der Frühlings- oder Herbst- Tag- und Nachtgleiche anwendet; es wird dann $\delta = o$, $\alpha = o$, $\beta = \cos p$, $t_{\prime\prime} = \frac{\pi}{2}$, also

$$W = 12\times 60\left(a + \frac{2}{\pi}b\cos p + \frac{1}{2}c\cos^2 p\right),$$

oder, wenn man für *abc* die gefundenen Zahlenwerthe setzt:

$$W = 1998{,}7 + 37058\cos p - 16559\cos^2 p.$$

Wendet man diese Formel auf die in Tab. 13 angenommenen Orte an, so ergeben sich für die in Lichtgraden ausgedrückten chemischen Wirkungen, welche das gesammte Himmelsgewölbe zur Zeit der Tag- und Nachtgleichen von Sonnenaufgang bis zu Sonnenuntergang auf ein horizontales Flächenelement der Erdoberfläche ausübt, folgende Werthe:

Tab. 13b.

Melville-Insel	10590
Reykjavik	15020
Petersburg	16410
Manchester	18220
Heidelberg	19100
Neapel	20550
Cairo	21670

Wir brauchen kaum zu erwähnen, dafs diese Zahlen und die Schlüsse, aus denen sie hergeleitet sind, nur gelten können für eine nebel- und wolkenfreie Atmosphäre, deren zerstreutes Licht auf einen nicht allzu hoch über dem Meeresniveau liegenden Punkt fällt. Für Orte, welche der oberen Gränze der Atmosphäre näher liegen, müssen diese Beziehungen begreiflicher Weise ganz andere werden. Das Gesetz, nach welchem die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre sich mit der Höhe ändert, kann zwar nach einer ähnlichen wie der von uns befolgten Methode empirisch bestimmt werden, aber leider nur durch eine Reihe von messenden Beobachtungen, welche eine längere Mufse und gröfsere Mittel, als uns zu Gebote stehen, in Anspruch nehmen würden.

Ganz regellos werden die chemischen Wirkungen der atmosphärischen Lichtzerstreuung, wenn die Bläue des Himmels durch Nebelschleier oder Wolken getrübt wird. Das chemisch wirkende Licht, welches unter diesen Umständen die Erdoberfläche trifft, wechselt so regellos nach Zeit und Intensität wie die übrigen Witterungsverhältnisse, welche von dem thermischen und hygroskopischen Zustande der Atmosphäre abhängen. Ohne schon hier auf die Mittel näher einzugehen, durch welche man die von solchen atmosphärischen Vorgängen abhängigen photochemischen Messungen ausführen kann, wollen wir an dieser Stelle nur an einem Beispiele zeigen, wie wandelbar in dieser Beziehung die Wirkungen des bewölkten Himmels sind. Wir lassen zu diesem Zweck eine Reihe von Beobachtungen folgen, welche am 5. October 1856 zu Heidelberg angestellt worden sind.

Die erste Verticalcolumne giebt die Zeit der Beobachtung, die zweite die Lichtmenge in Lichteinheiten, welche von dem im Zenith befindlichen tausendsten Theile des ganzen Himmelsgewölbes senkrecht auf ein Flächenelement des Erdbodens ausgestrahlt wird.

Tab. 14.

I.	II.
7^h 24′ a. m.	617
7 54	670
8 2	963
8 36	1165
8 42	1314
9 0	1687
9 12	1537
9 15	1469
9 30	1686
9 50	1797
9 56	1631
10 2	1934
10 47	1881
10 53	1731
11 0	1881
11 6	1921
11 31	2274
11 37	2231
11 38	1650
12 4 p. m.	1660
1 1	1494
1 7	1475
2 11	675
2 22	836
2 28	765
3 20	370
3 27	450
3 33	445
4 16	304
4 41	188

Um ein anschauliches Bild von den chemischen Helligkeitsphasen eines solchen durch Wolken getrübten Himmelsstücks zu geben, haben wir die Beobachtungen durch die Curve *A*, Fig. 16 Taf. III, dargestellt, deren Abscissen die Tageszeit und deren Ordinaten die chemischen Wirkungen in Lichteinheiten darstellen. Zur Vergleichung haben wir aufserdem die den einzelnen Tagesstunden am Beobachtungstage entsprechenden Wirkungen, welche von dem zur Beobachtung gewählten Himmelsstück *bei wolkenloser Atmosphäre* ausgeübt seyn würden, berechnet und durch eine zweite darunter gezeichnete Curve *B* dargestellt.

Von 7^h a. m. bis nahe an 12^h war der Himmel mit einem Wolkenschleier von wechselnder Dichtigkeit bedeckt, durch welchen die Sonne nur schwach hindurchschien. In den ersten Nachmittagsstunden verlor sich die atmosphärische Trübung allmählig, so dafs nach 2^h und 3^h nur noch einzelne lichte Wolken über den Zenith hinwegzogen und der Himmel bald nach 3^h und $4^h \frac{1}{2}$ wolkenlos war. Diese Veränderungen drücken sich in der Curve *A* deutlich aus. Bei Betrachtung derselben sieht man, dafs ein leichter Wolkenschleier das Beleuchtungsvermögen des zur Beobachtung gewählten Himmelsstücks um mehr als das Vierfache erhöhen konnte, dafs die Entschleierung des Himmels am Nachmittage viel rascher und regelmäfsiger erfolgte, als die Umwölkung des Morgens, und dafs die lichten Wolken, welche um $2^h\,22'$ und um $3^h\,30'$ durch den Zenith zogen, sich als zwei Maxima in der Curve zu erkennen geben.

Zeigen diese Beobachtungen einerseits, dafs eine dünne Bewölkung das chemische Beleuchtungsvermögen der Atmosphäre in der auffallendsten Weise erhöhen kann, so haben uns andererseits vielfache Beobachtungen gezeigt, dafs dichtere Wolkenschichten, wie sie einem Regenschauer oder einem Gewitter voranzugehen pflegen, die chemische Wirkung des Himmelsgewölbes bis zu einem solchen Grade zu schwächen vermögen, dafs unser Instrument zu ihrer Nachweisung nicht mehr ausreicht.

Die Wolken sind daher nicht blos Collectoren der at-

mosphärischen Niederschläge, sondern sie beherrschen auch als mächtige Reflectoren des Lichtes die Zufuhr der chemischen Kraft, welche für das Leben der Pflanze eben so unentbehrlich ist wie die Feuchtigkeit oder die Wärme des Bodens und der Luft.

Nach diesen Betrachtungen über das zerstreute Himmelslicht können wir zu den chemischen Wirkungen übergehen, welche die von der Sonne direct ausgehenden Strahlen ausüben.

3. Chemische Wirkungen des directen Sonnenlichts.

Um für die Theorie dieser Wirkungen eine Grundlage zu gewinnen, wurde bei wolkenlosem Himmel für verschiedene Zenithdistanzen der Sonne mit unserem Instrumente die Salzsäuremenge gemessen, welche das um einen bestimmbaren Werth geschwächte, die ganze Fläche des Insolationsgefäfses senkrecht durchstrahlende Sonnenlicht in der Minute erzeugt. Wir liefsen zu diesem Zweck die durch einen Silbermannschen Heliostaten gerichteten Sonnenstrahlen durch eine feine Oeffnung in dünner Platte gehen und das dadurch erzeugte Sonnenbild auf das Insolationsgefäfs so auffallen, dafs die ganze Wasserstoff-Chlorschicht überall gleichmäfsig durchstrahlt war. Die Stellung, wo diefs der Fall ist, kann dadurch leicht gefunden werden, dafs man das Sonnenbild hinter dem Insolationsgefäfse auf einem Papierblatte auffängt, und den Apparat so lange verrückt, bis der Schatten des Insolationsgefäfses in die Mitte des Sonnenbildes fällt. Die feine Oeffnung, durch welche das Sonnenlicht erzeugt wird, mufs, da ihr Areal genau zu bestimmen ist, sehr sorgfältig gebohrt werden. Man legt am besten zu diesem Zwecke ein nur papierdickes Kupferblech auf eine dünne Zinnplatte, durchbohrt dasselbe mit einer feinen, als Spitzbohrer zugerichteten Nähnadel, und entfernt den Grat, indem man das Blech auf einem befeuchteten Wetzschiefer-Schleifstein mit aufgedrücktem Finger abschleift und zwischendurch mit der Nadelspitze wieder nachbohrt, bis die kreisförmige Oeffnung

unter dem Mikroskop betrachtet keine Ungleichförmigkeit mehr zeigt.

Der Durchmesser des Loches wurde unter einem Plöpelschen Mikroskop mittelst des Schraubenmikrometers sorgfältig gemessen, und die Entfernung des Insolationsgefäfses von dem in der Lade des dunkeln Zimmers angebrachten Loche bestimmt. Beträgt diese Entfernung b und der gemessene Durchmesser des Loches d, so erhält man den scheinbaren Durchmesser λ des vom Insolationsgefäfs aus gesehenen Loches aus der Formel

$$\operatorname{tg} \tfrac{1}{2} \lambda = \frac{d}{2b}.$$

Das Quadrat dieses scheinbaren Durchmessers λ verhält sich aber zum Quadrate des scheinbaren Durchmessers der Sonnenscheibe $\lambda_{,}$, wie die beobachtete Wirkung zu derjenigen Wirkung, welche die frei auf das Insolationsgefäfs scheinende Sonne gegeben haben würde. Um die gesammte von der Sonne ausgehende Wirkung zu erhalten, hat man daher nur die beobachtete Wirkung mit dem Factor

$$A = \frac{\lambda_{,}^2}{\lambda^2}$$

zu multipliciren.

Der Factor zur Verwandlung der direct beobachteten Wirkungen in Lichteinheiten war, wie bei den früheren Berechnungen, so auch hier

$$n = 2{,}249.$$

Der Factor N, durch welchen die Angaben unseres Instruments von den Reflexionen an den Wänden des Insolationsgefäfses unabhängig gemacht werden, ergiebt sich nach Formel 1):

$$N = \frac{1 - \gamma r}{1 - r},$$

worin $\frac{2\varrho}{1+\varrho} = r$ und $10^{-\alpha h} = \gamma$ gesetzt ist und ϱ den Reflexionscoëfficienten von Glas in Luft, h die Dicke der im Insolationsgefäfs durchstrahlten Chlorknallgasschicht und α den Extentionscoëfficienten des directen Sonnenlichts für Chlorknallgas bedeutet.

Da ϱ und h aus unseren früheren Versuchen bekannt sind, so war nur noch α zu bestimmen. Diefs geschah auf folgende Weise: Wir schalteten zwischen das kleine im Fensterladen angebrachte Loch und das Insolationsgefäfs einen mit Luft gefüllten Durchstrahlungscylinder von der Abh. II, S. 46 beschriebenen Gestalt ein und mafsen die Wirkung des durch das kleine Loch erzeugten Sonnenbildes. Der leere Cylinder wurde nun durch einen mit Chlorknallgas unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln gefüllten ersetzt, und die Wirkung w abermals bestimmt. Nach Entfernung des mit dem sensibeln Gase gefüllten Cylinders endlich wurde der erste Versuch mit dem leeren Cylinder noch einmal wiederholt. Dabei wurde die in die Mitte der einzelnen Beobachtungsreihen fallende Zeit notirt. Aus dem ersten und letzten mit dem nur Luft enthaltenden Cylinder angestellten Versuche bestimmten wir durch Interpolation die Wirkung w_1, welche das Sonnenbild zu der Zeit der Wasserstoffchlordurchstrahlung ohne die eingeschaltete Wasserstoffchlorschicht hervorgebracht haben würde. Nennt man die Dicke der auf 0° C. und $0^m,76$ reducirten Wasserstoffchlorschicht im Durchstrahlungscylinder h_1, und sieht man ab von der Extinction durch die zweite und die folgenden Reflexionen im Innern des durchstrahlenden Cylinders, was ohne merkliche Fehler geschehen kann, so erhält man nach S. 238 unserer Abhandl. IV den Extinctionscoëfficienten α aus der Gleichung

$$\alpha = \frac{1}{h^1} \log\left(\frac{w_1}{w}\right)$$

Die folgende Tabelle giebt die bei den Zenithdistanzen der Sonne φ durch den Versuch gefundenen Gröfsen w_1 und w und die daraus berechneten Werthe von α. Die innere Tiefe des mit der Chlormischung bei 22° C. und $0^m,7570$ angefüllten Cylinders betrug bei allen Versuchen $32,3^{mm}$. Die Dicke der durchstrahlten auf 0° und $0^m,76$ reducirten Wasserstoffchlorschicht war daher $29,8^{mm}$.

Tab. 15.

φ	w	w_1	α
61° 28	3,41	14,03	0,0190
58 26	3,72	15,45	0,0191
50 20	4,35	18,40	0,0194

Das Mittel aus diesen Versuchen giebt für den Extinctionscoëfficienten des directen Sonnenlichts in Chlorknallgas $0{,}01923 = \frac{1}{52}$ mm. Mit Hülfe dieses Werthes erhält man zunächst aus der oben angegebenen Formel 1)

$$N = 1{,}036.$$

Die Versuche erfordern noch eine andere sehr erhebliche Correction.

Das Sonnenlicht wurde nämlich durch einen Silbermann'schen Heliostaten in unser dunkeles Zimmer geführt. Derselbe war so aufgestellt, dafs sein aus Spiegelmetall bestehender Spiegel mit der Oeffnung der Fensterlade in einer horizontalen Ebene lag. Hinter der Oeffnung der Lade wurde das Licht bei einem Versuch nach einer abermaligen Reflexion von einem Stahlspiegel und bei den übrigen Versuchen ohne diese zweite Reflexion in derselben horizontalen Einfallsebene auf das Insolationsgefäfs reflectirt. Bei diesen Reflexionen geht durch Extinction und durch Polarisation eine Lichtmenge verloren, welche von den Einfallswinkeln und den Winkeln, welche die Reflexionsebenen mit einander bilden, abhängt, und welche daher mit in Rechnung gezogen werden mufs. Für den Fall der zweifachen Reflexion ergiebt sich dieser Lichtverlust durch folgende Betrachtung:

Von einem Stahlspiegel 1 Fig. 13ᵃ, Taf. I werde unter dem Einfallswinkel i ein Lichtstrahl reflectirt; der einfallende Strahl habe die Intensität 1; der reflectirte hat die Intensität p^2, wenn das einfallende Licht parallel der Einfallsebene polarisirt ist; die Intensität s^2, wenn das einfallende Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist. Von Jamin finden sich zwei Tafeln in Pogg. Ann., Ergänzungsbd. II, 1848, S. 445, deren obere p, deren untere s als Function von i angiebt. Es sey

$$\text{für}\quad i = i_1 \quad p = p_1, \quad s = s_1$$
$$i = i_2 \quad p = p_2, \quad s = s_2$$

Ein Lichtstrahl wird von den beiden Spiegeln 1 und 2 Fig. 13^b, Taf. I, deren erster aus Spiegelmetall und deren zweiter aus Stahl besteht, unter den beiden Einfallswinkeln i_1 und i_2 reflectirt; der Winkel, den die beiden Reflexionsebenen mit einander bilden, sey β. Der einfallende Strahl hat die Intensität 1 und ist natürliches Licht; die Intensität S des zweimal reflectirten Strahls ist dann

$$S = \tfrac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \quad p_1^2 (p_2^2 \cos^2 \beta + s_2^2 \sin^2 \beta) \\ + s_1^2 (p_2^2 \sin^2 \beta + s_2^2 \cos^2 \beta) \end{array} \right\}$$

Die beobachtete chemische Wirkung durch S dividirt, giebt daher die Wirkung, welche beobachtet seyn würde, wenn das Sonnenlicht direct ohne vorherige Reflexion auf das Insolationsgefäfs gewirkt haben würde. Um S zu berechnen, mufs für jede Beobachtung i_1, i_2 und β ermittelt werden. Der zweite Einfallswinkel i_2 wurde direct gemessen.

Um den mit dem Laufe der Sonne veränderlichen Einfallswinkel i_1 zu berechnen, denken wir uns um den Einfallspunkt des Lichtstrahls auf den Heliostatenspiegel eine Kugel beschrieben und aus dem Mittelpunkte Linien gezogen nach der Sonne, dem Weltpole, dem Südpunkte des Horizonts und nach der Richtung des reflectirten Strahls. Die vier Schnittpunkte dieser Linien mit der Kugeloberfläche seyen der Reihe nach $SPMR_1$ Fig. 14, Taf. I. Der Winkel SR ist doppelt so grofs als der Einfallswinkel des Lichtstrahls. Man findet denselben aus der Betrachtung des sphärischen Dreiecks PSR_1. Von diesem Dreieck kennt man zunächst die Seite $PS = 90^\circ - \delta$, wo δ die Declination der Sonne bedeutet. Die Seite R_1P und den Winkel R_1PS findet man auf folgende Weise. In dem sphärischen Dreieck PMR_1 ist das direct gemessene Azimuth MR_1, welches das Loch in der Lade mit dem Meridian macht, bekannt: Winkel PMR_1 ist ein rechter und

$MP = 180 - p$, wo p die Polhöhe bezeichnet. Daraus folgt:

$$\cos PR_1 = -\cos MR_1 \cos p$$

$$\text{und} \quad \sin MPR_1 = \frac{\sin MR_1}{\sin PR_1}$$

Der Winkel SPR_1 ist aber $= MPR_1 + t$, wenn t den für den Vormittag positiv gesetzten Stundenwinkel der Sonne bedeutet. Man hat daher für $R_1 S$ oder den Winkel $2i_1$, welchen der auf den Heliostatenspiegel einfallende Strahl mit dem reflectirten macht

$$\cos RS = \cos 2i_1 = \cos PR_1 \cos(90 - \delta)$$
$$+ \sin PR_1 \sin(90 - \delta) \cos(R_1 PM + t);$$

β ergiebt sich einfach wie folgt: SR_1 Fig. 14, Taf. I ist die erste Reflexionsebene, $R_1 R_2$ die zweite Reflectionsebene; daher

$$\beta = PR_1 M - PR_1 S$$

$$\text{und} \quad \sin PR_1 S = \frac{\sin PS \sin SPR_1}{\sin SR_1}$$

Fällt die zweite Spiegelreflexion hinweg, so wird der Werth von S einfach

$$S = \tfrac{1}{2}(p_1{}^2 + s_1{}^2)$$

Fassen wir alle diese Betrachtungen zusammen, so erhält man aus den direct an unserem Instrumente beobachteten Wirkungen w_0 diejenige in Lichtgraden W_0 ausgedrückte Wirkung, welche die frei auf das Insolationsgefäfs scheinende Sonne, wenn keinerlei auslöschende Einflüsse mitgewirkt hätten, hervorgebracht haben würde, durch die Formel

$$W_0 = \frac{n_1 NA}{10000\, S} w_0$$

Die folgende Tabelle 14 giebt eine Reihe von Beobachtungen, welche wir am 3. August 1857 und am 14. und 15. September 1858 bei vollkommen heiterem Himmel mit Chlorknallgas von gröfster Empfindlichkeit auf die angegebene Weise ausgeführt haben. Bei den mit zwei Spiegeln, einem Heliostatenspiegel von Spiegelmetall und einem Spiegel

von Stahl, angestellten Beobachtungen am 3. August 1857 waren die Elemente zur Berechnung von A und S folgende

$$\lambda = 17'',34;\ \lambda_1 = 1894'',6;\ i_2 = 72^\circ\ 50';\ MR_1 = 45^\circ\ 7';$$
$$\delta = +17^\circ\ 29';\ p = 49^\circ\ 24'.$$

Für die nur mit der einen Spiegelreflexion des Heliostaten am 14. und 15. September 1858 angestellten Versuche war:

$$\lambda = 21'',22;\ \lambda_1 = 1912'';\ MR_1 = 73^\circ\ 44';$$
$$\delta = +3^\circ\ 26' \text{ für den 14. und } +3^\circ\ 4' \text{ für den 15.};$$
$$p = 49^\circ\ 24'.$$

Tab. 14.

3. August 1857 bei 0,7560 Barom.

I Wahre Zeit	II. Zenithdistanz der ⊙	III. Beobachtete Wirkung ω_0	VI. $W_0 = \frac{n_1 N A}{J}\,\omega_0$	S
7^h 59′	57° 35′	8,70	63,13	0,384
8 42	50 51	12,11	89,21	0,378
9 14	46 8	12,56	92,96	0,376
14. September 1858 bei 0^m,7550 Barom.				
8^h 1	68° 34′	8,44	26,23	0,631
15. September 1858 bei 0^m,7562 Barom.				
7^h 9′	76° 30′	1,52	5,54	0,637
7 26	73 49	4,22	15,50	0,633
7 40	71 37	6,09	22,43	0,631
8 0	68 34	7,56	27,85	0,631
8 7	67 30	8,38	38,87	0,631
8 26	64 42	12,48	45,85	0,633
8 54	60 48	17,09	62,59	0,634
9 14	58 11	18,51	67,61	0,636

Die mit abnehmender Zenithdistanz der Sonne wachsende chemische Wirkung der Sonnenstrahlen, welche sich an den Zahlen der II. und IV. Columne der vorstehenden Tabelle zu erkennen giebt, hat ihren Grund in der durch die Atmosphäre bewirkten Extinction der chemischen Strahlen. Um das Gesetz dieser Extinction abzuleiten, können wir, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, von der Krümmung der Erdoberfläche absehen und die Atmosphäre

als eine ebene Schicht betrachten. Da die Extinction in ein und derselben Masse bei verschiedener Dichtigkeit dieser Masse unverändert bleibt, vorausgesetzt, dafs die verschiedene Dichtigkeit, wie es in der Atmosphäre der Fall ist, in jeder Gasschicht eine gleichförmige bleibt, so vereinfacht sich die Betrachtung noch mehr, wenn man sich die Atmosphäre als eine die Erde umhüllende, in allen Höhen gleich dichte Gasschicht von 0,76 Quecksilberdruck und 0° C. vorstellt. Wir beziehen uns daher im Folgenden auf eine solche ideelle Atmosphäre. Bezeichnet man die chemische Wirkung eines Sonnenstrahls, ehe er diese ideelle Atmosphäre durchlaufen hat, mit A, und seine Wirkung, wenn er darin eine Schicht von der Länge l durchlaufen hat, mit W_0, so ergiebt sich unseren früheren Betrachtungen zufolge die Gleichung

$$W_0 = A\,10^{-\alpha l}$$

wo $\frac{1}{\alpha}$ die Wegstrecke bedeutet, nach welcher die ursprüngliche Wirkung A durch Extinction auf $\frac{1}{10}A$ herabgesunken ist. l ist durch die Höhe der ideellen Atmosphäre und die Zenithdistanz der Sonne bestimmt.

Denken wir uns in der von gleicher Dichtigkeit bei $0^m,76$ und 0^0 angenommenen Atmosphäre L, Fig. 15 Taf. I, bei c den Ort, wo die chemische Lichtwirkung gemessen wurde, in der Richtung cb den Zenith, in der Richtung ca die Sonne, so ist $bca = \varphi$ die Zenithdistanz der Sonne, $cb = h$ die senkrechte Höhe der Atmosphäre und $ac = l$ der in der Atmosphäre vom Sonnenlichte durchlaufene Raum. Man hat daher:

$$l = \frac{h}{\cos\varphi}$$

und also

$$12)\quad W_0 = A\,10^{-\frac{\alpha h}{\cos\varphi}}$$

Berechnet man nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werthe von A und αh aus den Versuchen vom 3. August 1857 und vom 14. und 15. September 1858, so erhält man:

$$A = 318,3$$

$$\alpha h = 0,3596.$$

Der Barometerstand betrug im Mittel bei allen in Tab. 14 angeführten Versuchen

$$0,7557 = P_0.$$

Die senkrechte Höhe h, welche die Atmosphäre zur Zeit der Beobachtungen gehabt haben würde, wenn ihre Dichtigkeit überall dem Drucke 0,7557 und der Temperatur 0° C. entsprechend gewesen wäre, läfst sich aber leicht aus dem specifischen Gewichte der Luft und des Quecksilbers berechnen. Nimmt man nach Regnault für das Verhältnifs des specifischen Gewichts von Luft und Quecksilber die Zahl 0,000095084 an, so ergiebt sich für unsere Versuche

$$h = \frac{0,7557}{0,000095084} = 7947^{m}.$$

Diese Zahl in $\alpha h = 0,3596$ substituirt, giebt für α den Werth 0,00004525.

Das Sonnenlicht mufs daher eine $\frac{1}{0,00004525} = 22100$ Meter dicke Luftschicht von 0° C. und 0,76 durchstrahlen, wenn seine chemische Wirkung von 1 auf $\frac{1}{10}$ geschwächt werden soll.

Nennen wir den Barometerstand, bei welchem die Versuche zur Bestimmung der Constanten α und A angestellt wurden, P_0, so erhält man für die unter einem beliebigen Barometerstande P der Zenithdistanz φ entsprechende Wirkung:

$$13) \quad W_0 = A\, 10^{-\frac{\alpha h P}{\cos\varphi\, P_0}}$$

oder wenn man die aus unseren Versuchen sich ergebenden Werthe von A, α und P einsetzt:

$$14) \quad W_0 = 318,3 \times 10^{-\frac{0,4758\, P}{\cos\varphi}}$$

Die folgende Tabelle 15 giebt eine Vergleichung der aus dieser Formel berechneten Werthe mit den durch Beobachtung gefundenen.

Tab. 15.

Zahl der Beobacht.	Zenithdistanz der ☉	Berechnete chem. Beleuchtung in Lichtgraden.	Beobachtete chem. Beleuchtung in Lichtgraden.
1	57° 35′	67,9	63,1
2	50 51	85,8	89,2
3	46 8	96,4	93,0
4	68 34	33,1	26,2
5	76 30	9,2	5,5
6	73 49	16,3	15,5
7	71 37	24,5	22,4
8	68 34	33,1	27,9
9	67 30	36,6	38,9
10	64 42	47,9	45,9
11	60 48	58,3	62,6
12	58 11	66,2	67,6

Der wahrscheinliche Fehler dieser Beobachtungen beträgt

$$0{,}6745 \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{12-1}} = \pm 2{,}7 \text{ Lichtgrade.}$$

Bei der grofsen Schwierigkeit, das Chlorknallgas genau im Maximum der Empfindlichkeit herzustellen und während der Versuche dauernd zu erhalten; bei den vielen Reductionen, durch welche sämmtliche die Beobachtungen störende Einflüsse eliminirt werden müssen; bei den kleinen Verschiedenheiten der Lichtextinction endlich, welche die örtliche Luftbeschaffenheit des wolkenlosen Himmels mit sich bringen kann, wird man diesen mittleren Fehler immer noch als sehr klein betrachten dürfen.

Formel 14 zeigt, dafs die Sonnenstrahlen vor ihrem Eintritt in die Erdatmosphäre eine Beleuchtung von 318,3 $= L$ Lichtgraden hervorbringen. Wenn die Strahlen, welche diese Beleuchtung erzeugen, bis zu ihrer völligen Extinction eine unendlich grofse Chlorknallgasatmosphäre durchstrahlten, so würde dadurch in der Minute eine Salzsäureschicht von 0° und 0,76 gebildet werden, deren absolute Höhe H_1 mit Hülfe der S. 209 entwickelten Formel

$$H_1 = \frac{v}{q} \cdot \frac{1}{1-10^{-\alpha h}} \cdot L$$

gegeben ist.

Bei den Versuchen, aus welchen die Zahl 318,3 abgeleitet ist, wurden von einem Lichtgrade $v = 0{,}00001155$ Cubikmeter Salzsäure von 0° und $0^m{,}76$ Druck in der Minute erzeugt. Für Sonnenlicht ergiebt sich nach unsern frühern Versuchen der Werth des Extinctionscoëfficienten in Chlorknallgas von 0° und $0^m{,}76$ Druck

$$\alpha = \frac{1}{0{,}052 \text{ Meter.}}$$

Der innere Querschnitt des Insolationsgefäfses war

$$q = 0{,}00033 \text{ Quadratmeter,}$$

der innere Durchmesser desselben

$$d = 0{,}0094 \text{ Meter.}$$

Das Gas im Insolationsgefäfs befand sich während der Beobachtungen unter dem Quecksilberdruck $P = 0{,}7551$ Meter und der Temperatur $t = 18°$, welcher letzteren die Wasserdampftension $p = 0{,}0154$ Meter entspricht. Daraus findet man mit Hülfe der oben entwickelten Formel

$$h = 0{,}00858 \text{ Meter.}$$

Substituirt man diese Werthe in die Formel, so erhält man:

$$H_1 = 35{,}3 \text{ Meter.}$$

Die auf den Erdkörper fallenden, noch nicht durch die Atmosphäre geschwächten Sonnenstrahlen üben daher eine Kraft von 35,3 Lichtmetern aus, d. h. sie verbinden auf einer Grundfläche, auf welche sie senkrecht auffallen, in der Zeit einer Minute eine, 35,3 Meter hohe Chlorknallgasschicht zu Salzsäure, wenn sie sich in einer unendlich grofsen Knallgasatmosphäre bis zur völligen Extinction erschöpften.

Mit Hülfe der Formel 14) findet man ferner:

dafs die Sonnenstrahlen, wenn sie die Atmosphäre bis zum Meeresniveau, wo ein mittlerer Druck von $0^m{,}76$ herrscht, in senkrechter Richtung durchstrahlt haben, nur noch eine Wirkung von 14,4 Lichtmetern ausüben, dafs mithin unter diesen Umständen gegen $\frac{2}{3}$ ihrer chemischen

Kraft durch Extinction und Zerstreuung in der Atmosphäre verloren gehen.

Nehmen wir die mittlere Entfernung der Erde von der Sonne zu $r = 20682329$ geographischen Meilen an, und denken wir uns die Sonne in den Mittelpunkt einer Kugel, deren Radius $= r$ ist, so beträgt die Oberfläche dieser Kugel $4\pi r^2$. Das Licht, welches von der Sonne zu dieser Kugeloberfläche gelangt, würde, wenn es in Chlorknallgas verlöschte, auf dieser Kugeloberfläche eine $35^m,3$ oder 0,004756 geographische Meilen hohe Salzsäureschicht von 0° und $0^m,76$ Druck in jeder Minute erzeugen. Daraus folgt: dafs das Licht, welches die Sonne in der Zeit einer Minute in den Weltraum aussendet, eine chemische Kraft repräsentirt, durch welche etwas mehr als fünfundzwanzig und eine halbe Billion Cubikmeilen Chlorknallgas sich zu Salzsäure verbinden können.

Auf ähnliche Art sind die in der folgenden Tabelle 16. zusammengestellten, noch durch keine atmosphärische Extinction geschwächten chemischen Wirkungen berechnet, welche die Sonne auf die Oberfläche der acht Hauptplaneten ausübt. Die zweite Columne derselben enthält die mittleren Entfernungen dieser Planeten von der Sonne; die dritte die in Lichtgraden ausgedrückten, auf den in Columne 1 angegebenen Planeten ausgeübten chemischen Wirkungen; und in der letzten finden sich diese Wirkungen ausgedrückt in Lichtmetern.

Tab. 16.

I.	II.	III.	IV.	
Merkur	0,387	2125,0	235,4	Lichtmeter.
Venus	0,723	608,9	67,5	»
Erde	1,000	318,3	35,3	»
Mars	1,524	137,1	15,2	»
Jupiter	5,203	11,8	1,2	»
Saturn	9,539	3,5	0,4	»
Uranus	19,183	1,0	0,1	»
Neptun	30,040	0,4	0,04	»

Aus diesen Zahlen läfst sich entnehmen, wie verschwenderisch die Natur bei dem Verbrauche der chemischen von der Sonne gespendeten Kraft im Weltraum zu Werke geht. Die Erde empfängt von dieser Kraft nur einen verschwindend kleinen Theil, Saturn und die noch ferner liegenden Planeten so wenig, dafs dort schon ein organisches Leben, wie es die Erde trägt, zur Unmöglichkeit werden würde.

Nach diesen Betrachtungen über die Gröfse der gesammten chemischen Kraft, welche von dem Sonnenkörper ausgeht, können wir zu den Verhältnissen übergehen, unter welchen der kleine dem Erdkörper zu Gute kommende Antheil dieser Kraft an der Erdoberfläche zur Verwendung kommt.

Hier zeigt sich zunächst im Vergleich zu den thermischen Wirkungen des Sonnenlichtes ein wesentlicher Unterschied. Die bei dem Erlöschen der Sonnenstrahlen ursprünglich erzeugte Wärme wird durch Strahlung und durch die Strömungen des Meeres und der Atmosphäre so unregelmäfsig über die Erdoberfläche vertheilt, dafs sie kaum je zur Zeit und am Orte ihrer Entstehung selbst zu Arbeitsleistungen verbraucht wird, und dafs das ursprüngliche Gesetz, nach welchem das thermische Klima eines Ortes von der Meereshöhe und dem Stande der Sonne abhängt, bis zur völligen Unkenntlichkeit verwischt erscheint. Solchen Störungen ist das photochemische Klima keineswegs unterworfen, denn die chemische Wirkung, welche die Sonne auf einen seiner Meereshöhe und geographischen Lage nach gegebenen Ort ausübt, kann sich niemals über diesen Ort hinaus noch weiter auf andere Theile der Erdoberfläche erstrecken. Die Verbreitung und Anordnung der photochemischen Kräfte auf der Erde folgt daher viel einfacheren Gesetzen als die Wärmevertheilung auf derselben.

Mit Hülfe der Formel 14) läfst sich die Gröfse der von den Sonnenstrahlen bei ungetrübter Atmosphäre ausgeübten chemischen Kraft für jeden geographisch bestimmten Ort, für jede Zeit und für jede Erhebung über dem Meeresspiegel berechnen.

Wir geben in folgender Tabelle 17 eine nach dieser Formel berechnete Zusammenstellung, in welcher für die Zenithdistanzen der Sonne von 90° bis 0° diejenige chemische Beleuchtung in Lichtgraden angegeben ist, welche die Sonnenstrahlen in Höhen ausüben, die den Atmosphärendrucken von $0^m,8$ bis $0^m,05$ entsprechen. Die oberste Horizontalspalte enthält die Zenithdistanzen der Sonne, die erste Verticalspalte die Atmosphärendrucke und die übrigen Verticalspalten die zugehörigen Wirkungen.

Die Curven Fig. 17, Taf. II geben eine graphische Ansicht dieser Abhängigkeit der chemischen Beleuchtung vom Barometerstande. Die Abscissen entsprechen den Zenithdistanzen der Sonne, die Ordinaten der bei diesen Zenithdistanzen hervorgebrachten chemischen Wirkung in Lichtgraden. Den Curven sind die ihnen zugehörigen Barometerstände beigeschrieben. Sie zeigen, wie ungleich unter sonst gleichen Umständen die chemische Beleuchtung der Tiefländer und der Hochflächen seyn mufs und wie diese Beleuchtung mit zunehmender Höhe über dem Meere in einem rascheren Verhältnifs wächst, als der gleichzeitigen Abnahme des atmosphärischen Druckes entspricht.

Tab. 17.

m	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0,80	132,5	130,7	125,2	115,7	102,3	81,4	55,2	24,5	2,1	0,0
0,75	139,8	138,2	132,7	123,2	108,9	88,1	61,5	28,8	2,8	0,0
0,70	147,8	146,1	140,7	131,3	116,9	96,5	68,7	33,8	3,5	0,0
0,65	156,2	154,5	146,6	139,6	125,7	105,2	76,6	29,2	5,3	0,0
0,60	165,0	163,3	158,1	149,0	135,0	114.5	85,5	46,6	7,2	0,0
0,55	174,2	172,6	167,6	158,7	145,0	124,7	95,4	54,7	9.9	0,0
0,50	184,1	182,5	177,7	169,0	155,7	135,7	106,4	64,2	13,6	0,0
0,45	194,4	193,0	188,4	180,1	167,2	147,8	118,8	75,3	18,6	0,0
0,40	205,3	204,0	199,6	191,9	179,7	161,0	132,5	88,4	25,5	0,0
0,35	216,9	215,7	211,6	204,4	193,0	175,3	147,8	103,8	35,0	0,0
0,30	229,1	228,0	224,4	217,8	207,2	190,9	165,0	121,7	48,0	0,0
0,25	241,9	241,0	237,8	231,9	222,6	207,9	184,1	142,9	65,8	0,0
0,20	255,7	254,8	252,1	247,2	239,1	226,3	205,3	167,7	90,1	0,0
0,15	269,5	269,4	267,3	263,2	256,8	246,5	229,1	196,9	123,5	0,0
0,10	285,2	284,7	283,2	280,5	275,8	268,4	255,7	231,1	169,3	0,0
0,05	301,3	301,0	300,2	298,7	296,3	292,2	285,2	271,1	232,1	0,0
0,00	318,3	318,3	318,3	318,3	318,3	318,3	318,3	318,3	318,3	0,0

Man sieht zugleich an diesen Curven, dafs die Ungleichheiten in der Beleuchtung um so stärker hervortreten, je niedriger die Sonne über dem Horizont steht. Wenn sich z. B. in Reykjavik die Sonne bei einem Barometerstande von 0,770 10° über dem Horizonte befindet, so wird der Boden durch den Sonnenschein auf 2,5 Lichtgrade erleuchtet. Sinkt das Barometer nur um 30^{mm}, so steigt diese Beleuchtung auf 2,9 Lichtgrade. Auf dem höchsten Kraterrande des nahe gelegenen Hekla, wo Einer von uns am 26. Juli 1846 den Barometerstand $0^{m},6290$ beobachtete, mufs die Beleuchtung schon auf 6,1, und auf der Spitze des Dhawalagiri, wo das Barometer unter $0^{m},200$ sinkt, mufs sie mindestens auf 90 Lichtgrade steigen. So ist zur Zeit, wo die Sonne in den Breiten des Himalaya den Zenith beinah erreicht, in den zwölf- bis vierzehntausend Fufs hohen, dem Getreidebau noch zugänglichen Thalflächen des Tibetanischen Hochlandes die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen fast *anderthalb Mal* so grofs, als im benachbarten Hindostanischen Tieflande. Dieser Unterschied nimmt mit wachsender Zenithdistanz der Sonne in einem so raschen Verhältnifs zu, dafs, wenn die Sonne noch 45° vom Zenith entfernt steht, die chemische Beleuchtung jener Hochflächen schon mehr als doppelt so grofs ist wie im Hindostanischen Tieflande.

Man sieht schon aus diesen wenigen Beispielen, wie sehr die chemische Intensität des Sonnenscheins zunimmt, wenn man sich in bedeutendere Höhen der Atmosphäre erhebt. Und doch sind diese von der Meereshöhe bedingten Unterschiede in der chemischen Beleuchtung nur gering im Vergleich zu den Verschiedenheiten, welche von der geographischen Breite abhängen. Um von diesen Unterschieden eine Vorstellung zu geben, haben wir für dieselben Orte, deren chemische Beleuchtung durch das Himmelsgewölbe bereits oben mitgetheilt wurde, die chemische Wirkung, welche die Sonnenstrahlen bei $0^{m},76$ Barometerstand zur Zeit der Frühlings-Tag- und Nachtgleiche während der einzelnen Tagesstunden auf ein *horizontal gedachtes* Flä-

chenelement ausüben, in Lichtgraden berechnet und in der folgenden Tabelle 18 zusammengestellt. Die Formel

$$W_0 = 318{,}3 \times 10^{-\frac{0{,}4758\,P}{\cos\varphi}}$$

giebt die chemische Beleuchtung eines Flächenelements, auf welches die Sonnenstrahlen *senkrecht* auffallen. Um die in der folgenden Zusammensetzung gegebene Beleuchtung eines nicht rechtwinklig gegen die auffallenden Strahlen sondern in der Ebene des Horizonts gedachten Flächenelements zu erhalten, sind die Werthe von W_0 noch mit $\cos\varphi$ multiplicirt.

Tab. 18.

	Melville-Insel	Reykjavik	Petersburg	Manchester	Heidelberg	Neapel	Cairo
6ʰ a. m. oder 6ʰ p. m.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7 » » 5 »	0,00	0,02	0,07	0,22	0,38	0,89	1,74
8 » » 4 »	0,07	1,53	2,88	5,85	8,02	13,31	20,12
9 » » 3 »	0,67	6,62	10,74	18,71	23,99	35,88	50,01
10 » » 2 »	1,86	13,27	20,26	32,91	40,94	58,46	78,61
11 » » 1 »	3,02	18,60	27,55	43,34	53,19	74,37	98,33
12 » » »	3,51	20,60	30,26	47,15	57,62	80,07	105,3

Die Curve Fig. 18, Taf. II giebt eine graphische Darstellung für die in der vorstehenden Tabelle 18) enthaltenen Orte und Zeiten. Die Ordinaten stellen die in Lichtgraden ausgedrückten chemischen Wirkungen für die auf der Abscissenlinie aufgetragenen Tageszeiten in Beziehung auf die an den Curven bemerkten Orte dar. Vergleicht man diese Curven mit den für das zerstreute Himmelslicht gegebenen in Fig. 15, Taf. III, so zeigt sich die merkwürdige Thatsache, dafs zur Zeit der Frühlings-Tag- und Nachtgleiche vom Nordpol bis unter die Breite von Petersburg hinab, während der ganzen Dauer des Tages die chemischen Wirkungen, welche vom zerstreuten Lichte des Himmelsgewölbes ausgeübt werden, *gröfser* sind als die Wirkungen des direct auf die Erde fallenden Sonnenlichts, und dafs sich selbst in anderen Breiten, zwar nicht während des ganzen Tages,

aber doch während einzelner Tagesstunden, dieselbe Erscheinung bis zum Aequator hin wiederholt.

Eine weitere Vergleichung der Formeln 9) und 14) zeigt, dafs nicht nur zur Zeit der Tag- und Nachtgleiche, sondern an allen Orten und zu allen Zeiten, wo die Sonne sich mehr als $20^\circ\ 56'$ über den Horizont erhebt, von Sonnenaufgang bis zu einer gewissen Erhebung der Sonne über den Horizont, das Tageslicht den Sonnenschein an chemischer Kraft übertrifft, dafs bei fortschreitender Erhebung der Sonne ein Punkt erreicht wird, wo Sonne und Himmelsgewölbe in ihren chemischen Wirkungen gerade gleich sind, und dafs endlich bei noch höherem Stande der Sonne die chemische Kraft des Tageslichts gegen die des Sonnenscheins zurückbleibt. Die »*Phase gleicher chemischer Beleuchtung*«, welche zwischen Tageslicht und Sonnenschein täglich zweimal eintritt, entspricht einer bestimmten Zenithdistanz der Sonne φ, die sich leicht mit Hülfe einer Näherungsmethode aus der Formel

$$2{,}776 + 80{,}849 \cos\varphi - 45{,}996 \cos^2\varphi = \frac{318{,}3}{\operatorname{num\,log} = \frac{0{,}4758\,P}{\cos\varphi}}$$

berechnen läfst, worin die rechte Seite die von der Sonne bei dem Barometerstande P ausgeübte chemische Wirkung (Formel 14) und die linke Seite die vom Himmelsgewölbe ausgehende Wirkung (Formel 9) ausdrückt.

Nehmen wir an, der Barometerstand sey $0^m{,}76$, die Ebene des durch die Sonne beleuchteten Flächenelements werde von den Sonnenstrahlen senkrecht getroffen und das vom Himmel beleuchtete Flächenelement liege in der Ebene des Horizonts, so ergiebt die Rechnung, dafs die Beleuchtung durch die Sonne der Beleuchtung durch das Himmelsgewölbe gleich wird, wenn die Sonne

$$71^\circ\ 12'$$

vom Zenith absteht.

Diese täglichen Phasen gleicher chemischer Helligkeit lassen sich nachweisen, wenn man das Himmelslicht und das directe Sonnenlicht, beide getrennt für sich, auf Stücke des-

selben photographischen Papiers gleichzeitig einwirken läfst und die Zeit bestimmt, wo die Schwärzung des Papiers durch beide Lichtquellen eine gleiche ist. Aus der Uebereinstimmung der Zeit, wo diese Erscheinung eintritt, mit der durch Rechnung gefundenen, läfst sich am besten der Grad von Zuverlässigkeit beurtheilen, welchen unsere Versuche und die daraus abgeleitete Theorie gewähren. Der 21. und 22. Februar und der 7. und 11. März 1859 bot zu einer solchen Prüfung eine erwünschte Gelegenheit dar, da der Himmel an diesen Tagen bei einem schwachen Nordostwind von Sonnenaufgang bis Sonnenuntergang *vollkommen* wolkenlos und klar war. Die Versuche wurden gleichzeitig in dem verfinsterten Bodenraum und auf dem Dache des Heidelberger akademischen Laboratoriums von zwei Beobachtern in der Art ausgeführt, dafs der eine *auf* dem Dache das Licht des Himmelsgewölbes mit Ausschlufs des directen Sonnenlichts auf photographisches Papier einwirken liefs, während der andere *im* Bodenraum zu derselben Zeit und während einer gleichen Zeitdauer die Sonnenstrahlen auf ein Stück desselben photographischen Papiers senkrecht auffallen liefs. Die Sonnenstrahlen fielen durch eine Oeffnung im Dache auf die nur ein Zoll im Durchmesser haltende kreisrunde Oeffnung eines innen geschwärzten Kastens, in welchem das photographische Papier sich befand. Um die Bestrahlung möglichst senkrecht auf der Ebene des Papiers vor sich gehen zu lassen, war dasselbe auf ein Brettchen geklebt, das mit der Hand in jede Lage gegen die auffallenden Strahlen gestellt werden konnte. Auf dem Papier befand sich ein senkrecht gegen die Ebene des Brettes gerichteter Stift. Während der Bestrahlung wurde das Brett so gehalten, dafs dieser Stift nach keiner Seite hin einen Schatten warf, wodurch sich genau die Stellung ergab, bei welcher die Strahlen dem Stifte parallel d. h. senkrecht auf das Papier auffielen.

Mit Rücksicht auf den während der Beobachtungen herrschenden Barometerstand von $0^m,764$ giebt die Rechnung für die Zenithdistanz der Sonne, bei welcher die chemische

Beleuchtung durch die directen Sonnenstrahlen der Beleuchtung durch das zerstreute Himmelslicht gleichkommt, den Werth 71° 4'. Die Sonne erreichte diese Zenithdistanz am 21. Februar 1859, dem Tage unserer Beobachtungen, Morgens 9^h 7' und Nachmittags 2^h 53' W. Z. Die Versuche vom 21. Februar begannen 11^h 30' W. Z., wo die Schwärzung des Papiers viel bedeutender durch das Sonnenlicht war, als durch das Himmelslicht; später nahm dieser Unterschied der Schwärzung immer mehr ab; um 3^h 1' war derselbe nur noch sehr gering; um 3^h 16' zeigte sich der Punkt gleicher Schwärzung bereits überschritten; das von der Sonne beschienene Papier war zu dieser Zeit schon bedeutend heller, als das vom Himmelsgewölbe bestrahlte. Die gesuchte Phase trat daher zwischen 3^h 1' und 3^h 16' ein. Der Rechnung nach hätte sie 2^h 53' beobachtet werden müssen. Bei einer zweiten Versuchsreihe am folgenden Tage zeigte sich unter demselben Luftdruck die Erscheinung Nachmittags zwischen 3^h 23' und 3^h 39' statt um 2^h 56; und Morgens zwischen 8^h 30' und 8^h 43', statt um 9^h 4'. Am 7. März 1859 bei einem Barometerstande von 0^m,752 zeigte sich die Erscheinung Nachmitttags zwischen 4^h 17' und 4^h 27'; der Rechnung nach hätte sie 3^h 33' eintreten müssen. Am 11. März 1859, wo der wolkenlose Himmel eine besonders intensive Bläue zeigte, erfolgte bei 0^m,764 Barometerstand die gleiche Schwärzung Morgens um 7^h 42' statt um 8^h 22'. Man sieht aus diesen Beobachtungen nicht nur, dafs die aus unserer Theorie gefolgerten Phasen wirklich vorhanden sind, sondern auch, dafs sie nahezu in den Zeitpunkt fallen, welchen die Rechnung voraussagt. Der beobachtete Zeitpunkt, wo die Erscheinung eintritt, geht zwar Vormittags dem berechneten um etwa 45 Minuten voraus, während er demselben Nachmittags um ungefähr 20 Minuten nachfolgt. Dieser Zeitunterschied erklärt sich indessen genügend aus dem Umstande, dafs der Horizont an unserem Beobachtungsorte nach West, Ost und Nord bis zu einer Höhe von ungefähr 12° durch die das Neckarthal einschliefsenden Hügelketten verdeckt war, wodurch eine Abweichung ge-

nau in dem Sinne, wie wir sie beobachteten, herbeigeführt werden mufste.

Wir gehen nun zur Betrachtung des chemischen Gesammteffects über, welchen das directe mit der Tageszeit veränderliche Sonnenlicht während einer gegebenen Zeitdauer auf ein horizontales Flächenelement ausübt.

Wie wir oben erwähnt haben, giebt die Formel

$$15)\quad W_1 = \cos\varphi \times 318{,}3 \times 10^{-\frac{0{,}1758\,P}{\cos\varphi}}$$

den chemischen Effect W_1, welchen die Sonnenstrahlen auf ein horizontal liegendes Flächenelement während einer Minute ausüben. Für die weitere Rechnung ist es indessen bequemer, W_1 durch eine Reihe auszudrücken, die nach Potenzen der Cosinusse der Zenithdistanz fortschreitet, nämlich

$$W_1 = a\cos^2\varphi + b\cos^3\varphi + c\cos^4\varphi + \ldots$$

Wir haben mit Hülfe der Formel 15) die Werthe von W_1 für Zenithdistanzen der Sonne von je 10 zu 10 Graden zwischen 0° und 90° berechnet und daraus die Coëfficienten abc nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.

$$16)\quad W_1 = 31{,}99\cos^2\varphi + 417{,}6\cos^3\varphi - 248{,}7\cos^4\varphi$$

Die nachstehende Zusammenstellung zeigt zwischen den nach dieser Formel 16) und den nach Formel 15) berechneten Werthen keine Unterschiede, die der unvermeidlichen Unsicherheit der Versuche gegenüber ins Gewicht fallen könnten.

	Nach Formel 15)	Nach Formel 16)
0	138,4	136,9
10	134,6	133,8
20	123,3	124,3
30	105,4	107,3
40	82,2	83,3
50	56,0	55,2
60	30,1	29,6
70	9,5	9,6
80	0,5	1,0
90	0,0	0,0

Wir wollen nun die Menge der chemischen Strahlen berechnen, welche an einem gegebenen Orte und während einer gegebenen Zeit direct von der Sonne auf ein *in der Ebene des Horizonts* liegendes Flächenelement auffallen.

Die Zenithdistanz der Sonne hängt mit der wahren Sonnenzeit eines Ortes durch die bereits mehrfach angeführte Gleichung

$$\cos\varphi = \cos\delta\cos p\cos t + \sin\delta\sin p$$

zusammen, worin δ die Declination der Sonne, p die geographische Breite des Ortes, und t den Stundenwinkel der Sonne bedeutet. Setzt man der Kürze wegen $\sin\delta\sin p = \alpha$ und $\cos\delta\cos p = \beta$, und entwickelt man die Formel 16) in eine nach Potenzen von $\cos t$ fortschreitende Reihe, so ergiebt sich

$$\begin{aligned} W_1 = {} & a(\alpha^2 + 2\alpha\beta\cos t + \beta\cos^2 t) \\ & + b(\alpha^3 + 3\alpha^2\beta\cos t + 3\alpha\beta^2\cos^2 t + \beta^3\cos^3 t) \\ & + c(\alpha^4 + 4\alpha^3\beta\cos t + 6\alpha^2\beta^2\cos^2 t + 4\alpha\beta^3\cos^3 t + \beta^4\cos^4 t) \end{aligned}$$

Es soll nun das Integral

$$\int W_1\, dt$$

bestimmt werden. Dasselbe ergiebt sich leicht, wenn man erwägt, daſs

$$\int dt = t$$

$$\int \cos t\, dt = \sin t$$

$$\int \cos^2 t\, dt = \frac{\cos t \sin t}{2} + \tfrac{1}{2} t$$

$$\int \cos^3 t\, dt = \frac{\cos^2 t \sin t}{3} + \tfrac{2}{3}\sin t$$

$$\int \cos^4 t\, dt = \frac{\cos^3 t \sin t}{4} + \tfrac{3}{8}\cos t\sin t + \tfrac{3}{8} t.$$

Für die Tag- und Nachtgleiche ist $\alpha = o$, $\beta = \cos p$; soll die Wirkung für den ganzen Tag gefunden werden, so ist die Integration von $t = -\frac{\pi}{2}$ bis $t = +\frac{\pi}{2}$ zu nehmen; für diese Gränze ist

$$\int dt = \pi$$

$$\int \cos t \, dt = 2$$

$$\int \cos^2 t \, dt = \frac{\pi}{2}$$

$$\int \cos^3 t \, dt = \frac{4}{3}$$

$$\int \cos^4 t \, dt = \frac{3}{8}\pi$$

also

$$\int w \, dt = \frac{\pi}{2} a \cos^2 p + \frac{4}{3} b \cos^3 p + \frac{3}{8} \pi c \cos^4 p$$

und

$$W = 12 \times 60 \left(\frac{a}{2} \cos^2 p + \frac{4}{3\pi} b \cos^3 p + \frac{3}{8} c \cos^4 p\right)$$

oder nach Substitution der Werthe von abc

$$W = -11520 \cos^2 p + 127600 \cos^3 p - 67140 \cos^4 p.$$

Nach dieser Formel ist für die in der folgenden Tabelle 19 angegebenen Orte das gesammte in Lichtgraden ausgedrückte Sonnenlicht berechnet, welches während der Tagesdauer zur Zeit der Frühlings-Tag- und Nachtgleiche auf ein in der Ebene des Horizonts befindliches Flächenelement auffällt. Spalte I enthält die Orte, für welche die Rechnung ausgeführt wurde; Spalte II die geographische Breite dieser Orte; Spalte III die chemischen Lichtgrade, auf welche das horizontale Flächenelement durch die directen Sonnenstrahlen allein erleuchtet wird; Spalte IV die in Tab. 13 *b* bereits mitgetheilten Lichtgrade, auf welche dasselbe Flächenelement durch das Himmelsgewölbe erleuchtet wird; und Spalte V die durch die Sonne und das Himmelsgewölbe gemeinschaftlich hervorgebrachte chemische Beleuchtung in Lichtgraden; Spalte VI die Höhen der nach Formel 5) berechneten Salzsäureschichten (von 0 und $0^m,76$), welche während dieser eintägigen Gesammtbeleuchtung von Himmel und Sonne hervorgebracht werden würden.

Tab. 19.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Melville-Insel	74° 47′ N. B.	1196	10590	11790	1306 Met.
Reykjavík	64 8	5964	15020	20980	2324
Petersburg	59 56	8927	16410	25340	2806
Manchester	53 20	14520	18220	32740	3625
Heidelberg	49 24	18240	19100	37340	4136
Neapel	40 52	26640	20550	47190	5226
Cairo	30 2	36440	21670	58110	6437
Bombay	19 0	43820			
Ceylon	10 0	47530			
Borneo	0 0	48940			

Man sieht aus den Zahlen der Spalte V, dafs die gesammte chemische Kraft, welche gleichzeitig vom Himmelsgewölbe und von der Sonne ausgeht, verhältnifsmäfsig nur wenig mit der geographischen Breite variirt. Sie ist in Cairo ungefähr 5mal und in Heidelberg 2mal so grofs, als auf der Melville-Insel, welche nur gegen 15° vom Nordpol entfernt liegt. Trotz dieser geringen Unterschiede in der chemischen Beleuchtung ist an dem Tage, für welchen diese Betrachtungen gelten, der *höchste Stand* der Sonne über dem Horizont an den erwähnten Orten aufserordentlich verschieden. Auf der Melville-Insel beträgt er 15° 13′, zu Heidelberg 40° 36′ und zu Cairo 59° 58′. Der Grund dieser auffallenden Erscheinung liegt in dem grofsen Zerstreuungsvermögen der Atmosphäre, welche wie ein Regulator die photochemischen Vorgänge an der Erdoberfläche regelt und die grofsen von dem Stande der Sonne allein abhängigen Unterschiede in der chemischen Beleuchtung mindert und ausgleicht. Man erkennt diefs an den Zahlen der Spalten III und IV. Auf der Melville-Insel, zu Heidelberg und zu Cairo verhält sich die vom Sonnenschein allein gelieferte chemische Kraft nahezu wie 1 : 15,3 : 30,5, während die chemische Kraft, welche an diesen Orten vom Himmelsgewölbe allein ausgeht, ebenfalls bezogen auf die als Einheit genommene, vom Sonnenschein auf der Melville-Insel hervorgebrachte Wirkung sich verhält wie 8,9 : 16 : 18,1.

Eine Vergleichung der beiden Columnen III und IV zeigt ferner, daſs bis zur Breite von Heidelberg hinab die vom Himmelsgewölbe ausgehende chemische Kraft merkwürdiger Weise gröſser ist, als die von den directen Sonnenstrahlen gelieferte. Zu Heidelberg ist sie nur wenig gröſser; zu Petersburg schon fast verdoppelt, und auf der Melville-Insel sogar beinahe zehnmal so groſs.

4. Die Sonne in ihren photochemischen Wirkungen verglichen mit einer irdischen Lichtquelle.

Es schien uns nicht ohne Interesse, noch einige Versuche anzustellen, um das vom Sonnenkörper ausgehende Licht mit einer irdischen Lichtquelle zu vergleichen. Zu einer solchen Vergleichung schien uns nichts geeigneter als die ungeheure Lichtentwicklung, welche von der Oberfläche eines brennenden Magnesiumdrahtes ausgeht. Wir haben daher zu den folgenden Versuchen einen solchen Draht benutzt, dessen mikrometrisch genau gemessener Radius $r = 0{,}1485$ Mm. betrug, und der mittelst einer Stahlpresse nach demjenigen Verfahren angefertigt war, welches einer von uns zur Bereitung von Kalium-, Natrium- und Lithiumdraht angegeben und welches Dr. Mathieſsen auch auf die härteren Metalle der Erden anwendbar gemacht hat. Wird ein solcher Draht an seinem Ende entzündet, so brennt er sehr regelmäſsig fort und hinterläſst einen zusammenhängenden Faden von Magnesia.

Es war, um numerische Vergleichungen zu ermöglichen, zunächst erforderlich, die während des Abbrennens im Glühen begriffene Drahtlänge zu ermitteln. Direct läſst sich dieselbe nicht messen, da die nur ein paar Quadratmillimeter groſse glühende Oberfläche durch Irradiation wie ein Haselnuſsgroſser Feuerball erscheint. Mildert man diese ungeheure Lichtintensität durch dunkelfarbige Gläser, so lassen sich zwar die Gränzen des glühenden Drahttheiles erkennen, aber wegen des schnellen Fortschreitens der Glüherscheinung nicht einmal annähernd genau messen. Dagegen gelang uns die Messung leicht mit ausreichender Genauigkeit

auf folgende Weise: wir verbrannten einen 30 bis 40 Millimeter langen Magnesiumdraht von der angegebenen Dicke vor einem durch unsere constante Kastenflamme (Abh. II, p. 79) erleuchteten stearinirten Photometerdiaphragma in einer solchen Entfernung, dafs der Ring des Diaphragma's gerade verschwand. Verbrennt man nun bei sonst unveränderter Stellung aller Apparattheile immer kürzere, genau gemessene Drahtenden, so verschwindet der Ring unverändert, bis man an eine Drahtlänge gelangt, welche kürzer ist, als die während der Verbrennung im Glühen begriffene Stelle. Von diesem Augenblicke an verschwindet der Ring nicht mehr, sondern erscheint deutlich dunkel auf weifsem Grunde. Bei zwei auf diese Weise ausgeführten Versuchsreihen ergab sich, dafs Drahtlängen über 10 Mm. den Ring noch zum Verschwinden brachten, unter 10 Mm. dagegen den Ring deutlich dunkel erscheinen liefsen. Die bei der Verbrennung gleichzeitig glühend leuchtende Drahtlänge beträgt daher $h = 10$ Mm. Der brennende Draht brachte in einer Entfernung von 2440 Mm. vom Insolationsgefäfs in der Minute eine Wirkung von 181,7 Lichteinheiten oder 0,01817 Lichtgraden hervor. Das Licht, welches diese Wirkung erzeugte, ging mithin von einem Magnesiumhalbcylinder aus, dessen Radius 0,1485 Mm. und dessen Höhe 10 Mm. betrug. Nach einem bekannten Satze der Optik giebt die Oberfläche dieses Halbcylinders eben so viel Licht aus, als ein gleich stark leuchtendes Rechteck, dessen Basis dem Durchmesser und dessen Höhe der Höhe des Cylinders gleich ist. Dieses Rechteck hatte bei unserm Versuche einen Flächenraum von

$$2rh = 2{,}97 \text{ Quadratmillimetern,}$$

welcher einer Kreisfläche von 0,9725 Mm. Radius entspricht. Liefse man diese Fläche in einer Entfernung von 208,7 Mm., statt wie bei dem Versuch in einer Entfernung von 2440 Mm., auf das Insolationsgefäfs wirken, so würde sie dasselbe, statt auf 0,01817 Lichtgrade, nun auf

$$\frac{0{,}01817 \times 2440^2}{208{,}7^2} = 2{,}482 \text{ Lichtgrade}$$

beleuchten. Die Entfernung 208,7 Mm. ist aber diejenige, bei welcher die leuchtende Kreisfläche vom Insolationsgefäfs aus gesehen die scheinbare Gröfse der Sonnenscheibe hat. Da die Sonne bei gleicher scheinbarer Gröfse, bevor ihre Strahlen durch die Atmosphäre eine Schwächung erfahren haben, das Insolationsgefäfs auf 318,3 Lichtgrade beleuchten würde, wie sich aus Eormel 14 ergiebt, so ist der chemische Glanz oder die chemische Wirkungsfähigkeit der von der Sonnenoberfläche ausgehenden Strahlen $\frac{318,3}{2,482}$ oder 128,2 mal gröfser als bei dem in der angegebenen Form verbrennenden Magnesium. Mit Hülfe derselben Formel 14 läfst sich berechnen, dafs der chemische Glanz unseres verbrennenden Magnesiumdrahtes dem chemischen Glanze der vom Meeresniveau aus gesehenen Sonnenscheibe gleichkommt, wenn dieselbe ungefähr 9° 53′ über dem Horizont steht. Eine aus brennenden Magnesiumdrähten gebildete Scheibe, welche von einem Punkte im Meeresniveau gesehen die scheinbare Gröfse der Sonne zeigt, würde daher auf diesen Punkt dieselbe chemische Wirkung ausüben, wie die bei völlig wolkenlosem Himmel 9° 53′ über dem Horizont stehende Sonne. Hätte eine solche Scheibe z. B. den Durchmesser von 1^m, so würde ihre chemische Wirkung noch in ungefähr 107^m Entfernung der Wirkung des Sonnenscheins gleichkommen, mit welchem die senkrecht auffallenden Strahlen der um den angegebenen Winkel über dem Horizont stehenden Sonne einen Gegenstand chemisch beleuchten.

Es schien uns von einigem Interesse, im Gegensatze zu dem *chemischen* Glanze auch noch den *optischen*, d. h. den durch das Auge mefsbaren Glanz beider Lichtquellen mit einander zu vergleichen.

Wir reflectirten zu diesem Zweck am 13. November 1858, Mittags 12^h W. Z., das Licht der am heitern Himmel stehenden Sonne mittelst eines schwarzen Glasspiegels durch eine kreisrunde Oeffnung von 0,399 Mm. Oeffnung auf das stearinirte Diaphragma unsers Photometers, und stellten dessen Kastenflamme so ein, dafs der Ring aufhörte sichtbar

zu seyn. Um dabei die verschiedene Färbung des Gas- und Sonnenlichts zu beseitigen, befand sich ein schwach himmelblau gefärbtes Glas zwischen der Kastenflamme und dem Diaphragma.

Die Intensität des Lichtes, bei der der Ring verschwand, sei J. Nennen wir S die Intensität, welche Sonnenlicht von der Intensität 1 nach der Spiegelreflexion noch besitzt, g die scheinbare Gröfse, welche das die Sonnenstrahlen durchlassende Loch von dem Punkte aus gesehen besitzt, wo der Photometerring verschwindet und g_1 die scheinbare Gröfse der Sonnenscheibe, so ist

$$\frac{Jg_1}{Sg}$$

die Intensität, welche die senkrecht auf das Photometerdiaphragma frei auffallenden Strahlen der Sonne besitzen. Um mit dieser Intensität die Intensität des brennenden Magnesiumdrahtes zu vergleichen, wurde derselbe entzündet und in einer solchen Entfernung vom Photometerdiaphragma verbrannt, dafs der Ring wie bei der Beleuchtung durch die Sonne gerade verschwand. Bezeichnen wir mit g_2 die scheinbare Gröfse, welche die als kreisrunde Scheibe gedachte glühende Oberfläche des Drahtes vom Photometerdiaphragma aus gesehen besitzt, so wird der brennende Theil des Drahtes bei gleicher scheinbarer Gröfse mit der Sonne das Photometerdiaphragma mit der Intensität

$$\frac{Jg_1}{g_2}$$

beleuchten. Der optische Glanz der Sonne G, verglichen mit dem des Magnesiumdrahtes, ist daher

$$G = \frac{g_2}{Sg}.$$

Ist der Radius der die Sonnenstrahlen durchlassenden Oeffnung r, die Entfernung der Oeffnung vom Photometerdiaphragma d, der Radius der bei der Verbrennung des Magnesiumdrahtes glühenden Kreisfläche r_1 und die Entfernung dieser Kreisfläche vom Photometerdiaphragma d_1, so

hat man für den mit dem Glanze des Magnesiumdrahtes verglichenen Glanz der Sonne G

$$G = \frac{d^2 r_1{}^2}{s d_1{}^2 r^2}$$

S ergiebt sich aus der Formel

$$S = \frac{\sin^2 (\varphi - \varphi^1)}{\sin^2 (\varphi + \varphi^1)} + \frac{\operatorname{tg}^2 (\varphi - \varphi^1)}{\operatorname{tg}^2 (\varphi + \varphi^1)},$$

worin φ den Einfallswinkel und φ^1 den Brechungswinkel des Strahls im Spiegel bedeutet. φ_1 berechnet sich aus dem zu $\frac{\sin \varphi}{\sin \varphi^1} = 1{,}55$ angenommenen Brechungsverhältnifs unseres Spiegels, wenn der Einfallswinkel φ bekannt ist. Dieser Einfallswinkel φ ergiebt sich aus dem Azimuth A, welches das die Sonnenstrahlen durchlassende Loch mit dem Meridian machte, aus der Declination der Sonne δ am Tage der Beobachtung, aus der Beobachtungszeit t und der Polhöhe von Heidelberg p mit Hülfe der unten entwickelten Formel 8). Substituirt man die numerischen Werthe von $A = 73^\circ\, 44'$; $\delta = -17^\circ\, 58'$; $t = 0^\circ\, 0'$; $p = 49^\circ\, 24'$ in die Formeln, so ergiebt sich

$$S = 0{,}05101.$$

Durch directe Messung ergab sich $r = 0^{mm}{,}1995$; $r_1 = 0^{mm}{,}9725$; $d = 2590^{mm}$; $d_1 = 2440^{mm}$.

Aus diesen Werthen folgt

$$G = 524{,}7.$$

Die Beobachtung wurde am 13. November 1858 12^h W. Z. angestellt. Dieser Zeit entspricht eine Zenithdistanz der Sonne von $67^\circ\, 22'$.

Bei dieser Zenithdistanz von $67^\circ\, 22'$ ist mithin der durch das Auge wahrnehmbare Glanz der Sonnenscheibe 524,7 mal so grofs als der des brennenden Magnesiumdrahtes, während bei derselben Zenithdistanz der chemische Glanz der Sonnenscheibe nur 36,6 mal so grofs ist als der des Drahtes.

Die gleichförmige und ruhige Lichtentwickelung, mit welcher Magnesiumdraht in der Luft abbrennt, und die ungeheure photochemische Wirkung, welche er dabei ent-

wickelt, geben ein einfaches Mittel an die Hand, annähernd genau beliebige, in unserem Lichtmafse ausgedrückte Beleuchtungen hervorzubringen. Nach den eben mitgetheilten Versuchen bringt ein 0^{m},997 langer Magnesiumdraht von 0^{m},297 Durchmesser in der Entfernung von 2^{m},44 eine Wirkung von 181,7 Lichteinheiten, deren 10000 auf einen Lichtgrad gehen, hervor. Für jedes Millimeter des abbrennenden Magnesiumdrahtes werden daher in 1 Meter Entfernung 1,1 Lichteinheiten erzeugt. Diese Zahlen sind noch nicht als sehr genau zu betrachten, da wir bei unsern Versuchen auf einen nur geringen Vorrath von Magnesiumdraht beschränkt waren und daher die Phänomene der Induction bei den Messungen nicht so vollständig, als wir es gewünscht, auszuschliefsen vermochten.

Die Verbrennung von Magnesium bietet ein so einfaches und sicheres Mittel zu photochemischen Mafsbestimmungen dar, dafs die Verbreitung desselben im Handel im hohen Grade wünschenswerth erscheint. Wir glauben daher der Wissenschaft einen Dienst zu erweisen, wenn wir hier auf eine Anwendung dieses Metalls hinweisen, die möglicher Weise von solcher Bedeutung werden könnte, dafs sich darauf eine technische Gewinnung desselben gründen liefse, — wir meinen die Anwendung desselben als Erleuchtungsmaterial.

Ein brennender Magnesiumdraht von 0^{mm},297 Durchmesser erzeugt, nach einer von uns ausgeführten Messung, so viel Licht als 74 [1]) Stearinkerzen, deren 5 ein Pfund ausmachen. Um dieses Licht eine Minute lang zu unterhalten, wird eine Drahtlänge von 0^{m},987 erfordert, welche 0^{g},1204 wiegt. Um 10 Stunden lang ein Licht von 74 Stearinkerzen zu erzeugen, wobei ungefähr 10000 Grm. Stearin verbrannt werden, sind daher nur 72,2 Grm. Magnesium erforderlich. Es käme nur darauf an, das Metall in Drahtform zu erhalten und dasselbe in dieser Form durch eine

1) Bei dieser Vergleichung, die nur als eine annähernde betrachtet werden kann, mufste das Photometerdiaphragma mit schwach bläulichem Lichte erleuchtet werden.

geeignete Vorrichtung zu verbrennen. Beides dürfte leicht zu erreichen seyn. Um den Draht herzustellen, braucht man das Metall nur in einem erhitzten stählernen Stiefel, dessen Boden aus einer Platte mit Drahtziehlöchern besteht, mittelst eines Stahlpistons unter *sehr hohem Druck* zu pressen. Eine Vorrichtung zur Verbrennung würde sich gewifs ebenso leicht herstellen lassen, wenn man den auf Bobinen gewikkelten Draht mit Hülfe eines Uhrwerks zwischen zwei Walzen, ähnlich wie den Papierstreifen am Morse'schen Telegraphen, abwickelte und dessen auf diese Art hervorgeschobenes, gleichmäfsig fortschreitendes Ende in einer Spiritusflamme verbrennte.

5. Chemische Wirkungen der einzelnen Bestandtheile des Sonnenlichts.

Die chemischen Wirkungen der einzelnen Theile des Sonnenspectrums hängen nicht nur von der Natur des brechenden Mittels, sondern von der Dicke der Luftschicht ab, welche das zu untersuchende Sonnenlicht vor seiner Zerlegung durchstrahlt hat. Da bekanntlich in der Substanz des Glases ein erheblicher Theil der chemisch wirkenden Strahlen ausgelöscht wird, so haben wir bei den folgenden Versuchen nur Linsen und Prismen von Quarz angewandt. Um uns von den Ungleichheiten der atmosphärischen Lichtabsorption so unabhängig als möglich zu machen, wurden die Beobachtungen so rasch hinter einander ausgeführt, dafs sich während derselben die Zenithdistanz der Sonne nur wenig ändern konnte.

Zu den Versuchen wurde ein vollkommen wolkenloser Tag gewählt und das directe Sonnenlicht mittelst des aus Spiegelmetall bestehenden Spiegels eines Silbermann'schen Heliostaten durch einen engen Spalt in unser dunkles Zimmer reflectirt. Das durch eine Quarzlinse und zwei Quarzprismen erzeugte Spectrum wurde auf einen weifsen Schirm geworfen, der mit einer Lösung von schwefelsaurem Chinin bestrichen war, um die ultravioletten Strahlen und die in ihnen vorhandenen Frauenhofer'schen Linien dem Auge sichtbar zu machen. Der Schirm war mit einem Spalt ver-

sehen, durch welchen nur gerade der zur Untersuchung bestimmte Theil des Spectrums auf das 4 bis 5 Fuſs entfernt stehende Insolationsgefäſs unseres Instruments geworfen wurde. Auf dem Schirm befand sich eine feine Millimetertheilung, an welcher die Distanzen der Fraunhofer'schen Linien abgelesen und der zu untersuchende Theil des Spectrums orientirt werden konnte.

Wir sind so glücklich gewesen, zur Orientirung der auf ihre chemischen Wirkungen untersuchten Strahlen die Zeichnung eines Spectrums benutzen zu können, die uns Prof. Stokes aus einer noch nicht von ihm publicirten Arbeit mit der freundschaftlichsten Bereitwilligkeit mitgetheilt hat, wofür wir ihm zu groſsem Danke verpflichtet sind. Diese Zeichnung, Fig. 10 Taf. II, enthält die durch seine Messungen bestimmten dunkeln Linien und die für dieselben von ihm gewählte Buchstabenbezeichnung. Wir haben dasselbe von der Linie A im Roth bis zu der äuſsersten von Stokes noch beobachteten Linie W in 160 gleiche Theile getheilt und bezeichnen die Lage und Breite der Lichtbündel, deren Wirkung auf das Insolationsgefäſs gemessen wurde, in folgender Weise:

Wäre z. B. die Breite und Lage eines solchen Lichtbündels im Spectrum anzugeben, welches in Fig. 10 Taf. II von der Abscisse 20,5 bis zur Abscisse 34 reicht, so bezeichnen wir die nach der Linie A hin liegende Gränze dieses Bündels durch $\frac{1}{3}\,DE$, und die nach Linie W hin liegende mit $\frac{3}{4}\,bF$, und die Linie, welche das Bündel in der Mitte halbirt, also die Stelle des Spectrums, auf welche sich die beobachtete chemische Wirkung bezieht, mit »$\frac{1}{3}\,DE$ bis $\frac{3}{4}\,bF$«. Die Breite des Lichtbündels, in welcher das Insolationsgefäſs vollkommen eintauchte, betrug gegen $\frac{8}{100}$ der ganzen Länge des Spectrums.

Wir lassen zunächst eine Versuchsreihe folgen, welche bei vollkommen heiterem Himmel am 14. August 1857 bei einem Barometerstande von $0^m,7494$ zu Heidelberg ausgeführt wurde. Die erste Verticalspalte giebt die Nummer der Beobachtung in der Ordnung, wie dieselben angestellt

wurden; die zweite die Beobachtungszeit in wahrer Sonnenzeit; die dritte die untersuchte Stelle des Spectrums, und die vierte die dieser Stelle entsprechende Wirkung.

I.	II.	III.	IV.
1	10^h 54' a. m.	von $\frac{3}{5}$ *GH* bis *J*	48,80
2	10 58	von $\frac{1}{5}$ *DE* bis *E*	1,27
3	11 4	von *C* bis $\frac{1}{2}$ *DE*	0,47
4	11 8	von N_1 bis $\frac{3}{4}$ *QR*	18,28
5	11 13	von $\frac{1}{2}$ *RS* bis $\frac{2}{3}$ *ST*	2,03
6	11 41	von $\frac{3}{4}$ *ST* bis $\frac{2}{3}$ *UV*	1,27
7	11 47	von $\frac{1}{2}$ N_4 *Q* bis $\frac{1}{3}$ *RS*	11,73
8	11 50	von $\frac{3}{4}$ *ST* bis $\frac{2}{3}$ *UV*	1,02
9	11 54	von $\frac{4}{5}$ JM_1 bis N_4	37,87
10	11 57	von H_1 bis $\frac{3}{4}$ JM_1	57,42
11	0 1 p. m.	von H_1 bis $\frac{3}{4}$ JM_1	52,30
12	0 4	von $\frac{1}{5}$ *GH* bis *H*	61,38
13	0 7	von $\frac{1}{5}$ *FG* bis *G*	27,64
14	0 16	von $\frac{1}{5}$ *FG* bis *G*	28,74
15	0 20	von $\frac{3}{4}$ *DE* bis *F*	1,39
16	0 25	von $\frac{1}{2}$ N_4 *Q* bis $\frac{1}{3}$ *RS*	13,19
17	0 32	von $\frac{1}{2}$ N_4 *Q* bis $\frac{1}{3}$ *RS*	12,41
18	0 40	von *G* bis $\frac{4}{5}$ *GH*	53,78
19	0 42	von $\frac{1}{5}$ *GH* bis *H*	58,74
20	0 45	von $\frac{3}{5}$ *GH* bis *J*	53,9

Berechnet man die am Heliostatenspiegel von der Einheit des auffallenden Lichtes reflectirte Lichtmenge zu Anfang und zu Ende dieser Versuche, so erhält man die Werthe 0,643 und 0,642, welche so wenig von einander abweichen, dafs wir die durch die Spiegelreflexion hervorgebrachten Lichtunterschiede ganz vernachlässigen konnten, ohne die Fehlergränze der Beobachtungen zu überschreiten. Für die Zeit der Beobachtungen am 17. August 1857 giebt die Rechnung folgende Zenithdistanzen der Sonne:

um	10^h 54' a. m.	37° 35'
»	12^h 0'	35 13
»	12 45' p. m.	36 16

Die zu diesen Zeiten herrschende chemische Intensität der Sonnenstrahlen läſst sich mit Formel 14) berechnen. Sie verhält sich in der Reihenfolge der angeführten Zeiten wie

$$1{,}002 : 1{,}000 : 1{,}016$$

Auch diese Zahlen variiren nur äuſserst wenig. Um indessen den durch diese kleine Aenderung der Lichtstärke herbeigeführten an sich schon unerheblichen Fehler nicht zu vernachlässigen, haben wir sämmtliche Beobachtungen mit Hülfe der Formel 14) auf die am Beobachtungstage um 12^h von der Sonne ausgeübte chemische Wirkung reducirt. Die so corrigirten Beobachtungen geben, wenn man aus den mehrfach bestimmten Zahlen das Mittel nimmt, folgende Werthe:

Nr. d. Vers.	W. Z. ⊙.	Stelle des Sonnenspectrums.	relative chem. Wirkung.
1	$10^h\ 54'$ a. m.	von $\frac{3}{5}GH$ bis J	52,7
2	10 58	von $\frac{1}{5}DE$ bis E	1,3
3	11 4	von C bis $\frac{1}{2}DE$	0,5
4	11 8	von N_1 bis $\frac{3}{4}QR$	18,9
5	11 13	von RS bis $\frac{2}{3}ST$	2,1
6	11 41	von $\frac{3}{4}ST$ bis $\frac{2}{5}UV$	1,2
7	11 47	von $\frac{1}{2}N_4Q$ bis $\frac{1}{3}RS$	12,5
8	11 54	von $\frac{4}{5}JM_1$ bis N_4	38,6
9	12 1 p. m.	von H_1 bis $\frac{3}{4}JM_1$	55,1
10	12 4	von $\frac{1}{5}GH$ bis H	60,5
11	12 16	von $\frac{1}{5}FG$ bis G	28,4
12	12 20	von $\frac{3}{4}DE$ bis F	1,4
13	12 40	von G bis $\frac{4}{5}GH$	54,5

Die gebrochene Linie *aaaaa* Fig. 10, Taf. II giebt eine graphische Darstellung der relativen chemischen Wirkungen, welche die einzelnen Stellen im Spectrum des nur durch Luft und Quarz hindurchgegangenen Sonnenlichts in völlig reinem Chlorknallgas hervorbringt. Man sieht, daſs diese Wirkung mehrere Maxima hat, von denen das gröſste bei $\frac{1}{5}GH$ bis H und das darauf folgende bei J liegt, und daſs die Wirkung nach dem rothen Ende des Spectrums

hin rascher und regelmäfsiger abnimmt, als nach dem ultraviolетten Ende hin.

Die Sonne, welche das Licht zu diesen Spectralversuchen lieferte, stand 35° 13′ vom Zenith entfernt. Denkt man sich die Atmosphäre überall von der Dichtigkeit, welche dem Drucke $0^m,76$ und 0° C. entspricht, so ist ihre senkrechte Höhe bei dem während unserer Versuche herrschenden Barometerstande von $0^m,7494$

$$\frac{0,7494}{0,000095084} = 7881 \text{ Meter.}$$

Die Weglänge aber, welche die zu den Versuchen benutzten Strahlen in dieser Atmosphäre durchliefen, ergiebt sich zu

$$\frac{7881}{\cos 35^\circ\, 31'} = 9647 \text{ Meter.}$$

Wir haben bereits in einer unserer früheren Abhandlungen erwähnt, dafs die Sonnenstrahlen, welche zu verschiedenen Tageszeiten eine und dieselbe Chlorschicht durchstrahlen, in ihren chemischen Wirkungen keineswegs auf gleiche Weise geschwächt werden. Diefs beweist, dafs die Strahlen verschiedener chemischer Färbung in verschiedenem Grade von der Atmosphäre ausgelöscht werden. Die mitgetheilten Versuche können daher nur für das Sonnenlicht gelten, welches eine 9647^m dicke Luftschicht von 0° und 0,76 durchstrahlt hat. Für Luftschichten von anderer Dicke mufs das Verhältnifs, welches zwischen der chemischen Wirksamkeit der verschiedenen Spectralfarben besteht, ein anderes werden. Man wird die Reihenfolge und den Grad der Verlöschbarkeit der chemischen Strahlen bestimmen können, wenn man die Beobachtungen, um die es sich hier handelt, während einer ganzen Tagesdauer von Stunde zu Stunde wiederholt. Die Ungunst der hiesigen klimatischen Verhältnisse, mit der wir in nicht wenig entmuthigender Weise zu kämpfen gehabt haben, hat uns bisher verhindert, auch diese Versuche noch anzustellen. Nur eine höchst unvollkommne Versuchsreihe können wir mittheilen, welche indessen hinlänglich zeigt, dafs das Verhältnifs, in

welchem die chemischen Wirkungen der Spectralfarben zu einander stehen, schon merklich verändert wird, wenn sich die Dicke der durchstrahlten Luftschicht von 9647^m auf nur 10735^m ändert.

Diese Versuche wurden ebenfalls am 14. August 1857 in dem kurzen Zeitraum von $9^h\,44'$ bis $10^h\,19'$ W. Z. ⨀ angestellt und gaben auf die der Zeit von 10^h entsprechende Zenithdistanz der Sonne (42° 46') bezogen und in ähnlicher Weise wie die früheren Versuche reducirt, folgende Werthe, die mit einem Lichtbündel von anderen Dimensionen ausgeführt wurden und daher mit den oben gegebenen Werthen nur ihren relativen Verhältnissen nach vergleichbar sind.

I.	II.	III.	IV.
1	$9^h\,44'$	$\frac{3}{5}GH$ bis J	14,5
2	9 48	N_3 bis R_2	10,1
3	9 54	$\frac{1}{10}R_2S$ bis $\frac{1}{3}ST$	2,4
4	9 59	$\frac{1}{2}ST$ bis U	0,0
5	10 4	G bis $\frac{4}{5}GH$	13,0
6	10 8	F bis $\frac{3}{4}FG$	7,1
7	10 11	b bis $\frac{1}{2}FG$	3,2
8	10 15	$\frac{1}{2}DE$ bis $\frac{3}{4}EF$	0,4

Diese Beobachtungen sind durch die Linie *bbb* Fig. 10, Taf. II, der, wie schon bemerkt, eine andere Einheit zu Grunde liegt als der Linie *aaa*, graphisch dargestellt. Aus derselben sieht man, dafs das Verhältnifs der chemischen Wirkungen des Spectrums von *E* bis *H* bei einer Vergröfserung der durchstrahlten Luftschicht von 9647^m auf 10735^m wesentlich verändert wird.

Häufiger wiederholte, mit aller Sorgfalt ausgeführte Mafsbestimmungen über die chemischen Wirkungen der homogenen Bestandtheile des Sonnenlichts mit Berücksichtigung der atmosphärischen Extinction dürften in einer Beziehung von ganz besonderer Interesse seyn: Wenn es nämlich gegründet ist, was gegenwärtig kaum mehr bezweifelt werden kann, dafs das Erscheinen der Sonenflecke an bestimmte Perioden gebunden ist, und dafs in Folge dessen unsere

Sonne der Klasse von Fixsternen beizuzählen ist, welche in periodischen Lichtphasen erglänzen, so wird es vielleicht zu unerwarteten Aufschlüssen über die räthselhaften Vorgänge auf der Sonnenoberfläche führen können, wenn man die chemischen Eigenschaften ihrer homogenen Strahlen während der fleckenreichen und fleckenlosen Perioden vergleicht. Ob sich indessen die Gröfse der atmosphärischen Extinction wird mit solcher Schärfe ermitteln lassen, dafs ein neben den Sonnenflecken möglicher Weise noch vorhandener Lichtwechsel erkennbar würde, darüber könnte freilich nur eine Reihe von Versuchen entscheiden, welche die Kräfte einzelner Beobachter übersteigen.

II. *Ueber die Verbindungen des Unterniobs; von Heinr. Rose.*

Unterniob nenne ich diejenige allotropische Modification des Niobs, die mit Sauerstoff sich zu einer metallischen Säure, der Unterniobsäure, verbindet, in welcher weniger Sauerstoff als in der Niobsäure enthalten ist. Diese Säure kann auf keine Weise durch irgend ein Mittel der Oxydation in Niobsäure verwandelt werden. Nur mittelbar kann diese Umänderung auf die Weise erfolgen, dafs man die Unterniobsäure in Niobchlorid verwandelt, aus welchem man durch Zersetzung vermittelst Wassers Niobsäure erhalten kann.

Mit dem Chlor, Fluor und Schwefel bildet das Unterniob Verbindungen, welche der Unterniobsäure analog zusammengesetzt sind, und sich durch diese verschiedene Zusammensetzung wesentlich von den Verbindungen des Niobs unterscheiden. Auch diese können auf keine Weise unmittelbar in die entsprechenden Niobverbindungen verwandelt werden. Von besonderer Wichtigkeit ist die Verbin-

dung des Unterniobs mit dem Schwefel, welche durchs Rösten sich in Unterniobsäure verwandelt, während das Schwefelniob dadurch Niobsäure liefert.

Bei keinem anderen Metalle kennen wir solche verschiedene allotropische Modificationen, die in den verschiedenen Verbindungen ihre Allotropie so festhalten. Die beiden allotropischen Modificationen des Niobs verhalten sich in den meisten Stücken in ihren Verbindungen vollkommen wie zwei verschiedene Metalle. Es scheint mir dieser Gegenstand daher von Wichtigkeit zu seyn, und es ist vielleicht möglich, dafs, wie ich schon früher geäufsert habe, durch ihn Fragen von Bedeutung beantwortet werden können.

Unterniobchlorid.

So nenne ich jetzt das weifse Chlorid des Niobs, dem ich früher den Namen Niobchlorid beigelegt und das ich in meinen ersten Untersuchungen über das Niob gemeinschaftlich mit dem gelben Chlorid erhalten hatte, bis es später gelang es ohne dasselbe oder mit nur sehr kleinen Mengen des gelben Chlorids darzustellen [1]). Während aber früher bei meinen Versuchen, bei denen beide Chloride gemeinschaftlich sich erzeugten, es nicht möglich war, das gelbe Chlorid vollkommen rein vom weifsen zu erhalten, konnte letzteres indessen rein vom gelben Chlorid dargestellt werden, indem durch gelindes Erwärmen in einer Atmosphäre von Chlorgas das gelbe Chlorid vom weifsen abgetrieben werden kann. Es verflüchtigt sich freilich dabei immer eine mehr oder minder grofse Menge vom weifsen Chlorid mit dem gelben; man erhält jedoch die allergröfste Menge des weifsen Chlorids rein vom gelben.

Das weifse Chlorid indessen von jeder Spur von weifsem Acichlorid zu befreien, ist nicht möglich gewesen; aber bei grofser Sorgfalt ist die Menge desselben im Unterniobchlorid gering. Ich werde weiter unten ausführlicher diesen Gegenstand berühren.

Es sind viele Analysen angestellt worden, um die Zusammensetzung des Unterniobchlorids genau zu bestimmen.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 469.

Das Chlorid wurde zu den analytischen Untersuchungen in Glasröhren gebracht, die an beiden Seiten zugeschmolzen wurden, und dann gerade so behandelt wie das Tantalchlorid[1]). Es wurde darauf durch Wasser vollständig in Chlorwasserstoffsäure und in Unterniobsäure zersetzt. Es bildet sich zwar ein milchichtes Gemenge; aber beim Aufkochen scheidet sich die Unterniobsäure als geronnene Flocken, ähnlich dem Chlorsilber aus, läfst sich sehr gut klar abfiltriren und auswaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Spur von Unterniobsäure. Hat man zu der Zersetzung des Chlorids ziemlich viel Wasser angewandt, so geht durch das einmalige Aufkochen keine Chlorwasserstoffsäure verloren; sie findet sich vollständig in der von der Unterniobsäure abfiltrirten Flüssigkeit, und der Chlorgehalt kann in derselben auf die gewöhnliche Weise durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt werden. Die Untersuchung des Unterniobchlorids hat daher bei weitem weniger Schwierigkeiten, als die des Niobchlorids, und sie giebt daher mehr übereinstimmende Resultate, wenn man nur darauf geachtet hat, dafs das Chlorid vollständig in einer Atmosphäre von Chlorgas ohne Rückstand flüchtig gewesen ist.

Die Resultate der verschiedenen Analysen des Unterniobchlorids, welche zu sehr verschiedenen Zeiten ausgeführt worden sind, sind folgende:

Zahl der Versuche	Gewicht des angewandten Unterniobchlorids in Grammen	Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers in Grammen	Mengen des berechneten Chlors und der erhaltenen Unterniobsäure aus 100 Theilen des Chlorids: Chlor	Unterniobsäure	Ueberschufs bei der Analyse von 100 Th. des Chlorids	Die dem erhaltenen Chlor acquivalente Menge von Sauerstoff
I	1,690	3,300	48,28	62,25	10,53	10,89
II	1,053	2,038	47,86	62,01	9,87	10,80
III	2,256	4,324	47,38	62,72	10,10	10,69
IV	1,110	2,210	49,19	61,62	10,81	11,10
V	1,972	3,822	47,92	61,11	9,03	10,81
VI	1,243	2,438	48,49	62,27	10,76	10,94
VII	2,852	5,6145	48,67	61,99	10,66	10,98
VIII	1,642	3,169	47,74	62,06	9,80	10,78
IX	1,886	3,714	48,67	61,77	10,44	10,98
X	0,986	1,910	47,87	60,55	8,42	10,88

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 78.

Das Mittel aus den zehn Versuchen ist:

48,21 Chlor

61,83 Unterniobsäure.

Das Chlorid von den sieben ersten Versuchen war aus der Säure des Columbits von Bodenmais bereitet, das von dem achten und neunten Versuch aus dem von Nordamerika, und das vom zehnten Versuch aus dem Samarskit vom Ural erhalten worden.

Die Resultate der verschiedenen Analysen stimmen auf ähnliche Weise überein, wie die des Tantalchlorids, und besser als die des Niobchlorids, da bei der Analyse des Tantalchlorids und des Unterniobchlorids nicht die Schwierigkeiten stattfinden, wie bei der des Niobchlorids. Es ist aber das Unterniobchlorid keine vollkommen reine Chlorverbindung; es ist möglich, darin einen geringen Sauerstoffgehalt nachzuweisen, selbst auch bei einem Chlorür, das mit der allergröſsten Achtsamkeit dargestellt worden ist.

Wenn man Tantal- und Niobchlorid in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so verwandeln sich dieselben in Schwefelmetalle unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas; aber, wenn jene Chloride gut bereitet sind, so kann man bei dieser Zersetzung nicht eine Spur von erzeugtem Wasser bemerken.

Wird indessen Unterniobchlorid auf dieselbe Weise behandelt, so bildet sich immer etwas Wasser. Ich werde später die Resultate dieser Untersuchungen angeben, und bemerke nur hier, daſs man durch dieselben die Menge des Sauerstoffs im Chlorür bestimmen kann, indessen doch selbst nicht einmal annähernd, da bei den Versuchen viele Fehlerquellen nicht leicht zu vermeiden sind.

Erhitzt man Unterniobchlorid in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf, so wird es sogleich schwarz und es bildet sich etwas Unterschwefelniob, während wie schon früher bemerkt worden, Tantal- und Niobchlorid durch Schwefelkohlenstoffdampf nicht zersetzt werden. Aber es verflüchtigt sich weiſses Unterniobchlorid mit den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs, während Unterschwefelniob zu-

rückbleibt. Es ist diefs ein Beweis, dafs es ein sauerstofffreies Unterniobchlorid giebt.

Wir werden weiter unten sehen, dafs der Sauerstoff der Unterniobsäure, welche durch Zersetzung des Unterniobchlorids vermittelst Wasser entsteht, sich zu dem der Niobsäure wie 3 : 4 verhält. Legen wir das aus dem Niobchlorid abgeleitete Atomgewicht des Niobs zum Grunde, so würde das sauerstofffreie Unterniobchlorid bestehen aus:

Niob	47,86
Chlor	52,14
	10,000

und seine Zusammensetzung würde durch $\bar{\text{N}}\text{b} + 3\,\bar{\text{C}}\text{l}$ ausgedrückt werden.

Das Unterniobchlorid löst sich durch langes Stehen unter schwacher Entwicklung von Chlorwasserstoffgas in concentrirter Schwefelsäure zu einer etwas trüben Auflösung auf. Erhitzt man, so ist die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas bedeutend, und die Lösung wird ganz klar. Beide Lösungen, die trübe und die klare, geben, mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur verdünnt, eine klare Auflösung, die aber durchs Kochen sich trübt; die Unterniobsäure wird dadurch von der Lösung fast vollkommen gefällt. In der klaren nicht erhitzten Lösung fällt Ammoniak die Unterniobsäure und zwar vollkommen. Kalihydratlösung giebt darin einen geringen Niederschlag, der aber in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist; die Lösung wird besonders nach einiger Zeit vollständig klar. Durch kohlensaure Kalilösung entsteht darin eine Fällung, die aber ebenfalls in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ganz auflöslich ist; die Lösung wird aber erst nach einiger Zeit klar. Auch durch kohlensaure Natronlösung findet eine Lösung, und durch einen Ueberschufs derselben findet keine Fällung statt. Wird zu der klaren mit Wasser verdünnten Lösung des Unterniobchlorids in concentrirter Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so entsteht durch dieselbe keine Fällung, wohl aber wenn das Ganze gekocht wird, wodurch denn die Unterniobsäure fast gänzlich gefällt wird.

Das Unterniobchlorid löst sich nicht in Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, und gerinnt damit nicht zu einer Gallerte. Wird das Ganze mit Wasser übergossen, so bleibt die Unterniobsäure ungelöst und die filtrirte Flüssigkeit enthält sehr wenig von derselben. Wird hingegen das Unterniobchlorid mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird es zwar ebenfalls nicht von derselben aufgelöst, gerinnt auch nicht zu einer Gallerte, aber bei der Verdünnung mit Wasser löst sich alles auf, und die Unterniobsäure wird von der Auflösung selbst nicht durchs Kochen gefällt. Wird aber zu derselben Schwefelsäure gesetzt, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Trübung, und durchs Kochen wird alle Unterniobsäure gefällt.

Das Unterniobchlorid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Lösung von Kalihydrat vollständig gelöst, und auch von einer Lösung von kohlensaurem Kali, wenn es damit gekocht wird. In dem Unterniobchlorid mufs die Unterniobsäure mit dem Unterniobchloride chemisch verbunden seyn, da die Säure wasserfrei darin enthalten seyn mufs und sich dennoch in Kalihydrat auflöst, was bei der wasserfreien Unterniobsäure nicht der Fall ist, welche aber freilich im wasserfreien Zustande nur durchs Glühen zu erhalten ist.

In einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgase wird das Unterniobchlorid weder bei gewöhnlicher Temperatur noch durchs Erhitzen verändert. Es verflüchtigt sich darin, wie im Chlorgase.

Auch andere reducirende Gasarten reduciren das Unterniobchlorid nicht. Kohlenoxydgas und Schweflichtsäuregas verändern es weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur.

In Alkohol löst sich das Unterniobchlorid auf, bis auf die in demselben enthaltene Unterniobsäure. Wird letztere mit Wasser übergossen, so gelatinirt sie nicht. Bei der Lösung des Chlorids in wasserfreiem Alkohol findet eine Temperatur-Erhöhung statt. Destillirt man die Lösung, so erstarrt der Rückstand in der Retorte zu einer festen durch-

scheinenden Masse, die wohl eine Verbindung der Unterniobsäure mit Aethyloxyd seyn mag. Durch dieses Erstarren des Rückstands in der Retorte unterscheidet sich derselbe von dem Rückstand der alkoholischen Lösung des Niobchlorids. In Wasser löst sich die erstarrte Masse auf; aber es bleiben lange gelatinöse Klumpen ungelöst.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Unterniobchlorids Schwefelsäure, so erhält man keine Fällung, selbst wenn auch das Ganze erhitzt wird. Destillirt man, so entwickelt sich erst ziemlich spät Chlorwasserstoffgas und darauf Aethyloxyd; dann aber verkohlt sich die Masse in der Retorte. Sie wurde so lange erhitzt, bis keine brennbaren Gase sich mehr entwickelten, wobei sie zuletzt sehr stark schäumte. Wird diese schwarze Masse mit Wasser übergossen, so enthält die filtrirte Lösung noch sehr viel Unterniobsäure.

In die alkoholische Lösung des Unterniobchlorids wurde in einer tubulirten Retorte Schweflichtsäuregas geleitet, in der Absicht, um vielleicht eine blaue Verbindung zu erzeugen. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde dadurch gar keine Veränderung erzeugt, und auch dann nicht, wenn während des Kochens der Flüssigkeit die schweflichte Säure fortwährend hindurch geleitet wurde. Wurde der Alkohol abdestillirt, so blieb eine salzartige sehr wenig bräunlich gefärbte Masse zurück, die an der Luft erhitzt sich stark blähte, und wie ein schwefelweinsaures Salz brannte. Durch Wasser wurde aus ihr viel Unterniobsäure ausgezogen, die sich aber aus der filtrirten Flüssigkeit von selbst gallertartig ausschied. Die Lösung enthielt viel Chlorwasserstoffsäure aber keine Schwefelsäure.

III. *Ueber die Klangfarbe der Vocale; von H. Helmholtz;*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Gelehrt. Anzeig. d. k. bayerisch. Acad. d. Wiss.)

Ein musikalischer Ton wird hervorgebracht durch eine in gleichen und hinreichend kleinen Zeitabschnitten sich in gleicher Weise wiederholende periodische Bewegung der Luft. Innerhalb jeder einzelnen Schwingungsperiode bleibt die Bewegung dabei ganz willkürlich, wenn nur dieselbe Bewegung, welche innerhalb der ersten Periode stattgefunden hat, in allen folgenden Perioden ebenso wiederkehrt.

Wenn die Lufttheilchen während einer jeden Schwingungsperiode sich genau in derselben Weise einmal hin und her bewegen, wie der Schwerpunkt eines Pendels bei einer sehr kleinen Schwingung thut, so hören wir nur einen einfachen und einzigen Ton, dessen musikalische Höhe durch die Anzahl der gleichen Perioden bestimmt ist, die in einer Sekunde enthalten sind. In diesem Falle ist sowohl die Geschwindigkeit wie der Druck der Luft in jedem einzelnen Punkte der schwingenden Luftmasse einfach mathematisch auszudrücken durch einen Ausdruck von der Form $A \sin(2\pi n t + c)$. Ich selbst habe in einer früheren Arbeit über die Combinationstöne eine Methode nachgewiesen, vermittels deren man dergleichen einfache pendelartige Schwingungen der Lufttheilchen oder, wie ich sie zu nennen vorschlug, *einfache Luftwellen*, hervorbringen kann. Ich benutzte dazu Stimmgabeln, die angeschlagen und frei in die Luft gehalten, ihre Schwingungen nicht in merklicher Weise der Luftmasse mittheilen. Wenn man sie aber vor die Oeffnung von Resonanzröhren hält, deren tiefster Ton mit dem der Stimmgabel im Einklang ist, so wird dieser tiefste Ton der Stimmgabel der Luft kräftig mitgetheilt. Wenn auch die Stimmgabel beim Anschlagen noch höhere Töne geben kann, so läfst es sich doch leicht so einrichten, dafs die höheren

Töne der Stimmgabel nicht im Einklang mit den höheren Tönen der Resonanzröhre sind, und deshalb, durch die Resonanzröhre nicht verstärkt, unhörbar bleiben.

Wenn aber die Luftbewegung während einer Schwingungsperiode nicht dem einfachen Gesetze der Pendelbewegung folgt, sondern einem beliebigen anderen Gesetze, so hört man bei gehörig gerichteter Aufmerksamkeit der Regel nach mehrere Töne, selbst wenn die Luftbewegung nur von einem einzigen tönenden Körper hervorgebracht wird. Nun kann nach dem bekannten Theorem von Fourier eine *jede* periodische Bewegung der Luft mathematisch ausgedrückt werden durch eine Summe von Gliedern, deren jedes von der Form $A \sin(2\pi m t + c)$ ist, und also einer einfachen pendelartigen Schwingung der Lufttheilchen entspricht. In diesem Ausdrucke sind A und c abhängig vom Werthe von m, und m durchläuft die Werthe n, $2n$, $3n$, $4n$ u. s. w., wo n wieder wie früher die Zahl der einfachen Perioden in der Sekunde bedeutet.

In allen solchen Fällen nun, wo die Form der Bewegung des tönenden Körpers theoretisch vollständig gefunden werden kann, und wo man sich diese Bewegung mathematisch als eine Summe von solchen Sinusgliedern dargestellt hat, hört das Ohr bei gehöriger Aufmerksamkeit in der That die Töne von n, $2n$, $3n$ u. s. w. Schwingungen, obgleich es in allen den Fällen, wo eine solche Luftbewegung nicht wirklich von verschiedenen Tonquellen her hervorgerufen ist, eben nur eine mathematische Fiction ist, dafs eine Anzahl von einfachen pendelartigen Schwingungen der Lufttheilchen neben einander existiren.

Die Allgemeinheit dieser Wahrnehmung veranlafste das berühmte frühere Mitglied dieser Akademie G. S. Ohm es als Definition des einfachen Tones aufzustellen, dafs ein solcher nur hervorgebracht werde durch eine einfache pendelartige Luftbewegung von der Form $A \sin(2\pi m t + c)$. Diese Definition des Tons von Ohm wurde von Seebeck heftig angegriffen, welcher behauptete, dafs die Definition zu eng sey, und dafs die Empfindung eines einzigen Tons

auch durch Luftbewegungen hervorgerufen werden könnte, welche beträchtlich von der Form der einfachen pendelartigen Schwingung abwichen. Ich kann hier nicht auf eine vollständige Widerlegung der Einwürfe von Seebeck eingehen, und behalte mir vor bei einer anderen Gelegenheit darauf zurückzukommen. Ich bemerke nur, dafs seine Einwürfe wesentlich auf der Schwierigkeit beruhen, die man in vielen Fällen findet, die höheren Töne wahrzunehmen. In der That mufs man hier wie bei allen Sinneswahrnehmungen zweierlei von einander trennen, nämlich die unmittelbare körperliche Empfindung des Hörnerven, und die Vorstellung, welche in Folge davon durch psychische Processe entsteht, und in welcher auf das Vorhandenseyn eines bestimmten tönenden Körpers geschlossen wird. In der unmittelbaren Empfindung werden allerdings die einzelnen vorhandenen einfachen Töne bei gehörig angespannter Aufmerksamkeit immer von einander getrennt, während sie in der Vorstellung zusammenfliefsen in den sinnlichen Eindruck, den der Ton eines bestimmten tönenden Körpers auf unser Ohr macht, und es gehört meist eine künstliche Unterstützung der Aufmerksamkeit dazu, um die einzelnen Elemente der zusammengesetzten Empfindung von einander zu scheiden, ebenso wie es z. B. besondere Beobachtungsmethoden erfordert, um sich zu überzeugen, dafs die Anschauung der Körperlichkeit eines betrachteten Gegenstandes auf der Verschmelzung zweier verschiedener Bilder desselben in beiden Augen beruhe.

Ich habe deshalb auch früher schon vorgeschlagen, die ganze zusammengesetzte Empfindung, wie sie die von einem einzelnen tönenden Körper ausgehende Luftbewegung erregt, mit dem Namen *Klang* zu bezeichnen, den Namen des *Tons* aber zu beschränken auf die einfache Empfindung, wie sie durch eine einfache pendelartige Luftbewegung hervorgebracht wird. Die Empfindung eines Klanges ist demnach in der Regel aus der Empfindung mehrerer einfacher Töne zusammengesetzt. Läfst man Alles, was Seebeck in dem Streite mit Ohm behauptet hat, vom Klange gelten, und

was Ohm behauptet hat, vom Tone, so sind beide ausgezeichnete Akustiker mit ihren Behauptungen im Rechte, und beide Behauptungen können ungestört neben einander bestehen.

Diese Bezeichnung wollen wir im Folgenden beibehalten, und dabei festsetzen, dafs unter Tonhöhe eines Klanges die Höhe des tiefsten darin enthaltenen einfachen Tones von n Schwingungen, seines *Grundtons* oder *ersten Tons* verstanden werde, während wir die übrigen als Obertöne bezeichnen. Den Ton von $2n$ Schwingungen, die höhere Octave des vorigen bezeichne ich als *zweiten Ton*, den von $3n$ Schwingungen als *dritten Ton* u. s. w.

Ich bin nun daran gegangen die Consequenzen des Ohm'schen Satzes für die Lehre von der Klangfarbe zu untersuchen, und danke der Gnade Sr. Maj. des Königs von Bayern die Geldmittel zur Anschaffung der Apparate für diese Untersuchung. In physikalischer Beziehung war man längst zu der Erkenntnifs gelangt, dafs dem, was unser Ohr als verschiedene Klangfarbe unterscheidet, die verschiedene Form der Luftwellen innerhalb jeder einzelnen Schwingungsperiode entspräche; aber freilich beruhte dieser Satz nur darauf, dafs keine andere Möglichkeit übrig blieb, die Verschiedenheiten der Klangfarbe zu erklären, und bedurfte noch der experimentellen Bestätigung, die durch meine Versuche nun gegeben werden kann. In physiologischer Beziehung liefs sich aus Ohm's Satze noch eine weitere Consequenz ziehen.

Da nämlich alle Schwingungen die nicht der einfachen pendelartigen Bewegung entsprechen, in der Empfindung des Ohres zerlegt werden in eine gewisse Zahl einfacher Töne, so müssen Klänge von verschiedener Klangfarbe und gleicher Höhe des Grundtons für das Ohr durch verschiedene Stärke der harmonischen Obertöne verschieden seyn. Wenn wir nun absehen von der verschiedenen Weise, wie die Klänge verschiedener Instrumente und Stimmen anheben oder ausklingen, ferner von den mancherlei sausenden, kratzenden, knarrenden, unregelmäfsigen Geräuschen, welche viele davon begleiten, und die nicht eigentlich zu dem mu-

sikalischen Theile des Tones zu rechnen sind, und den Theil der Klangfarbe, der eben nicht von den genannten Nebenumständen abhängt, die *musikalische Klangfarbe* des Tons nennen, so war die aufzustellende Frage: *Unterscheidet sich die musikalische Klangfarbe nur durch die verschiedene Stärke der darin enthaltenden Nebentöne*?

Denkt man eine Wellenform aus den in ihr enthaltenen einfachen Wellen zusammengesetzt, so kommt es nicht nur darauf an, dafs die letzteren die richtige Schwingungsweite haben, sondern auch darauf, dafs die *Phasenunterschiede* zwischen ihnen und dem Grundtone richtig gewählt werden. Wir bekommen ganz verschiedene Wellenformen, wenn wir die Welle eines Grundtones und seiner ersten höheren Octave zusammensetzen, je nachdem wir das Verdichtungsmaximum des Grundtons mit dem der Octave zusammenfallen lassen, oder etwa mit dem Verdichtungsminimum der Octave oder mit irgend einer dazwischen liegenden Phase der Octave, und es concentrirte sich nur jene Frage in folgende speciellere Form: *Beruht die Unterscheidung der musikalischen Klangfarbe nur in der Empfindung von Obertönen verschiedener Stärke, oder unterscheidet das Ohr auch die Phasenunterschiede*?

Die Entscheidung dieser Frage wurde am directesten gewonnen, wenn man geradezu versuchte Töne verschiedener Klangfarbe durch directe Zusammensetzung einfacher Töne, wie man sie durch Stimmgabeln erzeugen kann, herzustellen. Als eines der passendsten Objecte der Nachahmung boten sich die verschiedenen Vocale der menschlichen Sprache dar, weil diese als gleichmäfsig anhaltende musikalische Töne hervorgebracht und ziemlich, wenn auch nicht ganz frei von unmusikalischen Geräuschen gehalten werden können.

Mein Apparat besteht aus einer Reihe von 8 Stimmgabeln, die dem *B* (in der tiefsten Octave der Männerstimmen), und seinen harmonischen Obertönen bis zum b_2 (in den höchsten Soprantönen) entsprechen, nämlich den Tönen *B*, *b*, f_1, b_1, d_2, f_2, as_2 und b_2. Jede Stimmgabel ist zwi-

schen den Schenkeln eines kleinen hufeisenförmig gebogenen Elektromagnets befestigt, und mit einer abgestimmten Resonanzröhre verbunden. Die Oeffnungen der Resonanzröhren sind mit beweglichen Deckeln versehen, welche durch Fäden, deren Enden an einer kleinen Claviatur befestigt sind, fortgezogen werden können. Die Stimmgabeln werden in Bewegung gesetzt durch intermittirende elektrische Ströme, die nach dem Princip des Necf'schen Hammers erzeugt werden, und deren Zahl in der Sekunde gleich ist der Schwingungszahl der tiefsten Gabel, nämlich 112. Die Einrichtungen sind so getroffen, — ich hatte dabei mit ziemlich bedeutenden Schwierigkeiten zu kämpfen — dafs man, nachdem der Apparat in Gang gesetzt ist, kaum ein leises Summen von den Gabeln hört, so lange die Resonanzröhren alle geschlossen sind; sobald man aber mittels der Claviatur eine oder einige der Resonanzröhren öffnet, treten die betreffenden Töne kräftig hervor. Die Stärke der Töne, welche man angeben will, kann man leicht reguliren, indem man die betreffenden Röhren mehr oder weniger vollständig öffnet.

Ich verfuhr nun so, dafs ich erst die zwei tiefsten Töne allein combinirte, dann den dritten und allmählich immer mehrere hinzunahm, und die entstandenen Klänge mit der Stimme nachzuahmen suchte. So lernte ich allmählich die verschiedenen Vocalklänge mehr oder weniger vollständig nachbilden, und zwar ziemlich gut und deutlich U, O, Oe, E, etwas weniger gut J, Ue, bei welchen das Sausen der Luft in der Mundhöhle, auf dessen verschiedenen Charakter bei den Vocalen Donder's aufmerksam gemacht hat, verhältnifsmäfsig am lautesten ist, und weniger gut auch A, und Ae, weil bei diesen eine sehr grofse Anzahl von Tönen zusammenwirken mufs, die sich nicht alle einzeln so vollständig in ihrer Stärke beherrschen lassen, ja beim A sogar noch eine Reihe höherer Töne hinzutreten mufste, für welche ich keine Gabeln mehr hatte.

Ueberhaupt ist zu bemerken, dafs die mittels Stimmgabeln zusammengesetzten Vocaltöne den gesungenen Tönen

der menschlichen Stimme ähnlicher waren als den gesprochenen. Bei dem trockenem Klange der gewöhnlichen Sprache wählt man eine andere Art der Intonation, wobei der Grundton viel schwächer zum Vorschein kommt, als die höheren Nebentöne und die Geräusche; dadurch eben aber werden die Unterschiede der Klangfarbe viel deutlicher als beim Singen, wo der Grundton stärker hervortritt, und die Nebentöne mehr bedeckt. Am ähnlichsten sind die künstlich zusammengesetzten Vocale denen, welche auf einem Claviere nachklingen, wenn man einen der Vocale stark hineinsingt.

Im Einzelnen waren meine Resultate nun folgende:

Der einfache Grundton hat verglichen mit den zusammengesetzten Klängen die Klangfarbe des U. Noch etwas deutlicher wird der Vocal, wenn der Grundton ganz schwach vom dritten Tone begleitet wird.

Das O entsteht, wenn der Grundton kräftig von der höheren Octave begleitet wird. Eine ganz schwache Begleitung durch den dritten und vierten Ton ist vortheilhaft aber nicht nothwendig.

Das E wird namentlich durch den dritten Ton charakterisirt, bei mäfsiger Stärke des zweiten. Schwach kann man auch den vierten und fünften mitklingen lassen.

Der Uebergang von O zu E geschieht also dadurch, dafs man den zweiten Ton abnehmen, den dritten anschwellen läfst, giebt man beide genannte Nebentöne stark an, so entsteht Oe.

Ue entsteht durch den Grundton der in mäfsiger Stärke von dem dritten Tone begleitet ist.

Bei J mufs man den Grundton schwächen, den zweiten verhältnifsmäfsig zum Grundton stark, den dritten ganz schwach, aber den vierten, der für diesen Vocal charakteristisch ist, stark angeben, den fünften dazu in mäfsiger Stärke gesellen. Man kann ohne wesentliche Aenderung des Charakters übrigens die schwachen Töne, den dritten und fünften, auch weglassen.

Bei A und Ae dagegen sind es die höheren Nebentöne,

welche charakteristisch werden. Man kann den zweiten Ton ganz weglassen, den dritten schwach angeben, dann aber die höheren Töne hervortreten lassen, soweit es die Stärke der Gabeltöne erlaubt, die aber für diese höchsten Töne überhaupt bei der angegebenen Erregungsweise gering ist. Beim Ae kommt es namentlich auf den vierten und fünften Ton an, beim A auf den fünften bis siebenten. Wenn man bei A den dritten Ton ganz wegläfst, bekommt es einen nasalen Klang.

Uebrigens mufs ich bemerken, dafs die angegebenen Verhältnisse zwischen Grundton und Obertönen zunächst nur zu beziehen sind auf die Tonhöhe meiner Gabeln. Der Grundton *B* entspricht etwa der Tonhöhe, in welcher mäfsig tiefe Männerstimmen zu sprechen pflegen. Ich habe meine Untersuchungen über die Vocale in höheren Tonlagen noch nicht abzuschliefsen Zeit gehabt, mit den Gabeln liefs sich die Untersuchung darüber nicht viel weiter führen, weil mir die höheren Töne fehlten. Wählte ich das *b*, welches bisher zweiter Ton war, als Grundton, so hatte ich nur drei dazu passende Nebentöne. Mit diesen liefsen sich U, O, Oe, E, Ue und J nach der gegebenen Regel herstellen, nur unvollkommen wegen Mangels der höheren Töne A und Ae, so dafs auch hier dasselbe Verhältnifs der Nebentöne zum Grundtone entscheidend für den Vocalcharakter zu seyn schien, wie in der tieferen Lage. Es entspricht diese höhere Lage ungefähr der, in welcher Altstimmen zu sprechen pflegen.

Dagegen habe ich die Untersuchung weiter geführt durch directe Beobachtung der menschlichen Stimme mittels eines besonderen Hülfsmittels, welches auch den ganz Ungeübten in den Stand setzt, die Obertöne jedes musikalischen Tons herauszuhören, was bisher eine Aufgabe war, die nur durch andauernde Uebung und mit grofser Anstrengung der Aufmerksamkeit gelöst werden konnte. Ich benutze dazu nämlich eigenthümliche Resonatoren, die an das Ohr selbst angesetzt werden. Die beste Form dieser Resonatoren sind Glaskugeln mit zwei Oeffnungen, von denen die eine in

einen ganz kurzen trichterförmigen Hals ausläuft, dessen Ende in den Gehörgang einpafst. Bewaffnet man ein Ohr mit einem solchen Resonator; während man das andere schliefst, so hört man die meisten äufseren Töne nur sehr gedämpft, denjenigen aber, der dem eigenen Tone der Glaskugel (diese in Verbindung mit dem Gehörgange genommen) entspricht, in aufserordentlicher Stärke; in derselben Stärke treten nun auch diejenigen Obertöne äufserer Töne auf, welche dem Tone der Glaskugel entsprechen. Setzt man z. B. eine Kugel an das Ohr, deren Ton f_1 ist, und singt auf *B*, dessen dritter Ton jenes f_1 ist, die Vocale, so hört man bei *u*, *i*, *ü*, *a*, *ä* nur schwach den Ton der Kugel, während er bei *o* und *ö* sich stark hervorhebt, und bei *e* gewaltig in das Ohr hineinschmettert. Mit Hülfe solcher Resonatoren werden eine Menge akustischer Phänomene, die objectiven Combinationstöne, die Obertöne und ihre Schwebungen, die sonst schwer zu untersuchen waren, aufserordentlich leicht zugänglich. Die damit ausgeführte Untersuchung der menschlichen Stimmtöne bestätigte nun durchaus, wenn auf *B* gesungen wurde, die Resultate, die ich mit den Stimmgabeln erhalten hatte, für höhere Stimmlagen traten aber einige Abweichungen ein. Es stellte sich nämlich heraus, dafs für die Nebentöne einzelner Vocale gewisse Gegenden der musikalischen Scala besonders günstig sind, so dafs die in diese Theile der Scala fallenden Nebentöne stärker werden als in anderen Höhelagen, so ist für das O die obere Hälfte der eingestrichenen Octave eine solche begünstigte Stelle. Der dritte und vierte Oberton, welche in der tiefen Lage des Vocals deutlich zu hören sind, liegen in dieser Gegend, und treten nicht so deutlich heraus, wenn O höher gesungen wird. Für das A ist die obere Hälfte der zweigestrichenen Octave begünstigt. Der 2., 3., 4. Ton, die in der tiefen Lage schwach waren, treten sehr mächtig heraus, wenn das A zwischen *b* und b_1 gesungen wird. Uebrigens fand ich mittels der beschriebenen Resonatoren, dafs namentlich beim Vocal A auch noch höhere schwach

hörbare Obertöne da sind, als meine Gabeln reichen. Es resonirte bei dem Vocal A gesungen auf *F*, noch eine Kugel merklich, welche auf es_3 abgestimmt war, welcher Ton 14 mal so viel Schwingungen macht als jenes *F*.

Was nun die Einwirkung der Phasenunterschiede betrifft, so hat sich eine solche bei meinen Versuchen nicht gezeigt. Die Schwingungsphasen der Stimmgabeln habe ich nach der optischen Methode von Lissajou controliren können. Man kann erstens durch Umkehrung der elektrischen Ströme in dem Elektromagnet einer jeden einzelnen Gabel deren Schwingung um eine halbe Undulation verändern, so dafs Maximum und Minimum ihrer Abweichung mit einander vertauscht werden, und man kann ferner durch etwas aufgeklebtes Wachs die Gabeln ein wenig verstimmen, dann wird ihre Schwingung schwächer, und die Phasen verschieben sich desto mehr, je gröfser die Verstimmung ist, bis zur Gränze einer Viertel Undulation. Noch leichter auszuführen ist die Veränderung der Phasen der schwächeren Töne, wenn man sie bald durch gröfsere Entfernung der Resonanzröhren schwächt, wobei die Phase der Luftschwingung nicht verändert wird, bald durch unvollständige Oeffnung der Resonanzröhren, wobei eine Veränderung der Phasen der Luftwellen eintritt, wie aus den Resultaten einer theoretischen Arbeit über die Schallschwingungen hervorgeht, die gegenwärtig in Crelle's Journal für Mathematik gedruckt wird. Alle die Phasenänderungen, welche auf solche Weise hervorgebracht werden können, verändern nicht die Klangfarbe, wenn die Stärke der Töne dieselbe bleibt, so dafs also die früher gestellte Frage im Allgemeinen dahin beantwortet wird, dafs *die musikalische Klangfarbe nur abhängt von der Anwesenheit und Stärke der Nebentöne, die in dem Klange enthalten sind, nicht von ihren Phasenunterschieden.*

Indessen mufs ich gleich bemerken, dafs scheinbare Ausnahmen vorkommen. Es können sich bei hinreichend starken Tönen Combinationstöne einmischen, die je nach den Phasenunterschieden die primären Töne theils schwächen,

theils verstärken, so daſs dadurch auch Unterschiede der Klangfarbe eintreten. Hier glaube ich aber neben den übrigen Erfahrungen die Erklärung festhalten zu dürfen, daſs der Klangunterschied eben nur von dem Unterschiede der Tonstärke bedingt ist, welcher letztere aber unter solchen Verhältnissen vom Phasenunterschiede abhängt.

Ferner möchte ich den ausgesprochenen Satz vorläufig wenigstens noch einschränken auf die unteren, in der Scala weit auseinanderliegenden Nebentöne bis etwa zum 6. oder 8[ten]. Die höheren Nebentöne geben Dissonanzen mit einander und Schwebungen; und wenn nun eine Menge solcher schwebender Tonpaare zusammenwirken, wird es für die Empfindung wahrscheinlich nicht gleichgültig seyn, ob die Pausen aller dieser Schwebungen zusammenfallen oder nicht. Das hängt aber von den Phasenunterschieden ab. Uebrigens halte ich es auch für wahrscheinlich, daſs diese Masse hoher dissonanter Obertöne das bildet, was das Ohr als begleitendes Geräusch hört, und was wir schon von andrer Seite her ausgeschlossen haben von unserer Betrachtung der musikalischen Klangfarbe.

Ich habe schon an einem anderen Orte die Hypothese ausgesprochen, daſs jede Nervenfaser des Hörnerven für die Wahrnehmung einer besonderen Tonhöhe bestimmt ist, und in Erregung kommt, wenn der Ton das Ohr trifft, welcher der Tonhöhe des mit ihr verbundenen elastischen Gebildes (Cortischen Organs oder Borste in den Ampullen) entspricht. Danach würde sich die Empfindung verschiedener Klangfarben darauf reduciren, daſs gleichzeitig mit der Faser, welche den Grundton empfindet, gewisse andere in Erregung gesetzt werden, welche den Nebentönen entsprechen. Diese einfache Erklärung würde nicht gegeben werden können, wenn die Phasenunterschiede der tieferen Nebentöne in Betracht kämen.

IV. *Ueber das Gefüge der Steinmeteoriten; vom Freiherrn von Reichenbach.*

XI.

Die Meteoriten haben vor jedem anderen naturwissenschaftlichen Gegenstande das Eigene voraus, dafs sie uns immer zunächst zum Ursprunge und Anfange der Welt zurückführen; überall drängt sich die Frage auf: wie sind sie entstanden? und wenn wir zur Auflösung dieses vielseitigen Problems uns anschicken, so müssen wir immer damit beginnen, die Art ihres Baues, sowohl in seiner äufseren Erscheinung als in der Anordnung seiner innern Einrichtung, zum Vorwurfe unserer Untersuchung zu machen.

Es hat nicht an Leuten gefehlt, welche dem ganzen Körper aller Meteoriten eine gleiche Krystallgestalt beilegen wollten; so meinte v. Schreibers in jedem Aërolithen, Stein oder Eisen, eine vierseitige Pyramide zu sehen. Diefs ist ein Misverstehen des Grundgesetzes der Krystallisation, nach welchem nur homogene lose Molekeln zum Krystallisiren sich anschicken können, nicht aber ein Gemenge von fast allen möglichen Substanzen, die einzeln für sich schon fest sind und Krystalle aus allen Systemen ausmachen. Wie kann man auf den Gedanken kommen, eine Breccie bilde einen Krystall, und zwar jedesmal eine vierseitige Pyramide!

Von den Eisenmeteoriten zeigen viele sich im Innern anscheinend formlos, so *Tucuman*, *Senegal*, *Smithland*, *Babbsmühl* etc. Andere zeigen in scheinbar formloser Grundmasse eingelagerte feine krystallinische Gebilde, wie *Cap*, *Rasgata*, *Kamtschatka*, *Sali-River* u. a. Wieder andere zeigen ein durchaus krystallinisches Gefüge eigener und verschiedener Art, das wir auf nicht meteorischen Metallmassen bei weitem nirgends vorfinden. wie *Schwetz*, *Arva*, *Zacatecas*, *Lenarto*, *Cosby* u. s. w. Ganz von anderer Art ist das

Gefüge der Steinmeteoriten, von welchem ich hier im Besondern zu reden wünsche.

Wenn ich die Meteorsteine auf dem Bruche hin und her beschaue, so finde ich eine eigenthümliche Art der Zusammensetzung ihrer kleinsten sichtbaren Partikeln, die ich auf keinem terrestrischen Steine gewahren kann. Es sind diefs zunächst ganz feine, schwach angedeutete Linien, in welche sich die nähern Bestandtheile der Steine aufreihen, und parallel neben einander fortlaufen. Man sieht diefs nicht sogleich, und nicht ganz leicht; es ist nöthig, dafs man die Steine sehr genau anschaue, bis man die parallele Liniirung, welcher ihre ganze Masse unterliegt, erkennt. Als ich die erste Wahrnehmung davon machte, traute ich meinen Augen selbst nicht recht. Ich drehte den Stein, einen *Chateau-Renard*, hin und her, und immer kamen mir die Andeutungen von paralleler Anordnung der mancherlei Bestandtheile wieder ins Auge. Noch immer würde ich Zweifeln über die Richtigkeit meiner Beobachtung Raum gegeben haben, wenn ich nicht dieselbe Erscheinung auch an anderen und zuletzt an allen Meteorsteinen, welche angebrochen waren, mehr oder minder deutlich vorgefunden hätte. Ueberall erschien das Material dieser gemengten Körper unter dem Gesetze von Linien, welche häufig mit ihrer Oberfläche parallel liefen.

Mit der Wahrnehmung dieser Erscheinung ist es jedoch eine mifsliche Sache. Sie liegt offen am Tage, und doch ist es nicht ohne Schwierigkeit sie zu sehen. Es verhält sich damit wie mit Hrn. Haidinger's Lichtbüscheln am Himmel; sie sind da und doch sieht sie nicht Jedermann alsbald. Nach einigem Suchen gewahrt man sie endlich, kann nicht begreifen, dafs man sie nicht auf den ersten Blick sah; und hat man nur einmal die Gestalt wirklich erblickt und erfafst, so sieht man sie immer und jederzeit wieder, wenn man sie gar nicht sucht. Will man diese Linien erschauen, so mufs man sehr genau ins Kleine den Blick richten, und dennoch darf man den Ueberblick übers Ganze gleichzeitig nicht fallen lassen. Das ist etwas schwierig, aber es ist

die Bedingung, ohne welche man die Linien nicht erkennt und nicht findet. Auch nicht bei jeder Beleuchtung sind sie deutlich; sehr helles Licht ist nicht zuträglich; häufig thut man gut, sich mehr oder minder in den Grund des Zimmers, in einige Düsterheit zurückzuziehen und die Steine in verschiedene Richtungen zu bringen, wo dann die Punktreihen aus welchen die Linien bestehen, besser zum Vorschein kommen als bei stärkerer Helle. Ohne eine Zeichnung ist diefs nur schwer verständlich, ich füge daher eine solche hier Fig. 24 u. 25 Taf. II bei. Sie zeigten das Aussehen der Bruchflächen eines Steinmeteoriten. Diese Linien oder Reihen sind nicht oft gerade, sondern meist gebogen, hin und her schwankend, krümlig, der feinern oder gröbern Materie, woraus der Stein besteht, sich anschmiegend und theilweise sie selbst ausmachend. Der Abstand der einen von der anderen wechselt von einem Viertel-Millimeter bis zu $1\frac{1}{2}$ Millimetern ungefähr. Bei feinkörnigen Steinen ist er geringer, bei grobem Korne gröfser. Wären die körnigen Gemengtheile eines Aërolithen alle gleich grofs, so würden ohne Zweifel die Linien einen leicht in die Augen fallenden Parallelismus befolgen. Allein die Verschiedenheit in der Gröfse der conglomerirten Körperchen, aus denen ein Meteorit besteht, stört alle Augenblicke den Parallelismus, der dem Bildungstrieb desselben zu Grunde liegt, verwirft die Richtung der Linien, krümmt sie auf- und abwärts, und scheint nicht selten sie zu unterbrechen. Das Auge hat dann Mühe sich zurecht zu finden, und den abgerissenen Faden wieder aufzufassen.

Am deutlichsten sieht man die schichtenartig parallele Aufreihung der Substanz eines Meteoriten in dem Steine von *Renazzo*. Dort sind es der nähern Bestandtheile nur wenige. Es ist eine schwarze Grundmasse in welche weifse, mohnsamgrofse rundliche Körner von Olivin eingebettet sind. Auf den ersten Blick kann man erkennen, dafs die weifsen Punkte reihenweise geordnet sind, und dafs diese Reihen Schichten angehören, die mit einem gewissen Grade von Parallelismus übereinander gelegt sind, zwischen jeder

Schicht eine Lage von schwarzer Grundmasse. Man hat es hiebei nur mit zwei Körpern zu thun, wovon der eine weifs und der andere schwarz ist; da findet sich das Auge leicht zurecht. Wären die weifsen Olivinkörner alle von gleicher Gröfse, so würde der Stein ein völlig bandartig gestreiftes Ansehen im Bruche darbieten; der Unterschied ihrer Gröfse ist aber stark genug, um die Reihen zu verziehen, den Parallelismus und die Schichtung zu beeinträchtigen, für das Auge an vielen Stellen unkenntlich zu machen, und den Beschauer zur Aufsuchung des Zusammenhanges zu nöthigen.

Der nächste grofskörnige Luftstein ist der von *Timochin*, auch *Smolensk* genannt. Dennoch ist der Parallelismus seiner Stratification unschwer zu erkennen. Unter den feinern Steinen zeichnet sich *Killeter* durch sehr deutliche Schichtung aus. Auch *Tipperari* gehört hieher. Besonders prägt sich diefs bei den weifslichen feinkörnigen Steinen aus, wohin *Poliz*, *Milena*, *Oesel*, *Czartorya* gehören. Einer der bekanntesten neuern Meteoriten ist, *Chateau-Renard*, dessen ich schon erwähnte; auf ihm zeigen sich die Linien klar. Unter den dunkelgrauen ist *Blansko* einer von den deutlichsten. Diesen folgen fast alle Steinmeteoriten, überall sind die Linien vorhanden und mehr oder minder deutlich erkennbar. Ich nenne *Horzowiz*, *Langres*, *Mäfsing*, *Liponas*, *Kuleschofka*, *Doroninsk*, *Tabor*, *Limerik*, *Hartfort*, *Erxleben*, *Seres*, *Slobodka*, *Toulouse*, *Apt*, *Charsonville*, *Constantinopel*, *Lixna*, selbst *Chantonnais* und *Mains* tragen es in ihren hellen Theilen, in den dunkeln ist es nicht sichtbar; bei *Tabor* und *Berlanguillas*, auch auf den geschliffenen Flächen kenntlich, wo man es sonst schwieriger wahrnimmt.

Bei vielen geht diefs soweit, dafs es die Rinde durchdringt, und auf ihr theilweise erkennbar wird; dahin gehören: *Macao*, *Siena*, *Agen*, *L'Aigle*, *Bishopville*, *Berlanguillas*, *Eichstädt*, *Favars*, *Yorkshire*, *Kuleschofka*, *Lissa*, *Mauerkirchen*, *Timochin*, *Chandakapur*, *Hainholz*, *Nanjemoy*, *Nashville*, *Parma*, *Wefsely*, *Heredia*.

Minder deutlich ist es an den Meteoriten mit vielen gro-

ſsen Kügelchen, nämlich bei der Gruppe von *Benares*, *Utrecht*, *Clarac*, *Little Piney*, *La Baffe*, *Kaba*, *Borkut*.

Am wenigsten deutlich fand ich es bei *Richmond* und bei *Capland*.

Sehr häufig, vielleicht immer, gehen diese Linien parallel der uranfänglichen Rinde. So sah ich es bei *Aumiéres*, *Juvenas*, *Barbotan*, *Capland* (im dunkeln etwas sichtbar), *Seres*, *Kuleschofka*, *Killeter*, *Mäſsing*, *Stannern*, *Timochin*, *Oesel*.

Bisweilen sieht man die Linien an stumpfen uranfänglichen Kanten der Meteoriten parallel den Auſsenseiten im Steine umbiegen und sich dem Winkel derselben anschmiegen. Daraus ersieht man aufs Sprechendste, daſs sie mit der ersten Auflagerung der Materie und ihrer Bildung zu einem Steinklumpen im genauesten Zusammenhange sind und sich gleichzeitig mit dem Uranfange desselben gestaltet haben. Beispiele hievon sah ich am *Forsyth*, *Sales* und *Toulouse*. Ohne Zweifel ist dieſs bei weitern Nachsuchungen noch häufig zu finden.

Bei weitem in der Mehrzahl sind die Streifen von der Art, daſs der eine, die Grundmasse, weiſs, weiſslich oder hellgrau und dicht ist. Auf ihm und zwischen seinen Straten befinden sich dann Lagen von Körnern anderer Substanz. Sie sind in der Mehrzahl von dunkeler Farbe, häufig rostig oder schwärzlich, die im Querbruch Reihen darstellen, aber zumeist so klein sind, daſs eine mechanisch reine Heraussonderung nicht denkbar und unmöglich ist. *Killeter* giebt hiervon ein Beispiel, auch *Tabor*, *Chateau-Renard* u. a. Aus schönen Reihen von feinen Kügelchen bestehen sie in *Divina*, das in Pesth liegt, und von dem leider die europäischen Gelehrten aus übelverstandener ungarischer Selbstliebe nicht einen Splitter zum Studium erlangen können. Dem nahekommend ist *Horzowis*, das die Böhmen mit aufgeklärter Freigebigkeit groſsentheils vertheilt haben. Auch *Pultawa* zählt hierher. Zu einer chemischen Aussonderung durch Auflösung der Grundmasse giebt die Chemie noch keine praktikabeln Wege uns an. Es bleibt also vor der

Hand nichts übrig, als uns an das Vergröſserungsglas zu wenden. Da habe ich denn am deutlichsten Reihen von Schwefelkieskrystallen gesehen, die durch ihren gelben Glanz sich hervorhoben. Weiter haben sich Eisenoxyduloxydkörner durch ihre schwarze, Chromeisenstein durch tiefbraune Farbe und ihre Anhäufung kenntlich gemacht. Endlich war Eisen in groſser Menge da, und schien, wo es reichlich genug vorhanden war, eine Verkettung feiner kleiner hackeriger Partikeln zu bilden, die ein Gestricke durch den ganzen Stein ausmachten. Das war in den dunkelgrauen Meteoriten in stärkerem Maaſse der Fall, namentlich bei *Hainholz*, *Weston* und *Macao*, und ging dann in vergröſsertem Maaſsstabe in *Pallas*, *Brahin* und *Atakama* über, woran auch *Bitburg* und der sächsische, dem Pallasschen ähnliche Meteorit (von welchem letzteren ich zu wenig besitze, um sicher urtheilen zu können) sich anschlieſsen werden. Andere Körper, als diese vermochte ich nicht mit einiger Sicherheit unterm Mikroskope zu erkennen. Fürs unbewaffnete Auge sind die Reihen meist aus dicht aneinander liegenden Punkten gebildet, deren Wesen man nicht unterscheiden kann. So in *Bachmut*, *Agen*, *Chandakapur*, *Favars*, *Forsyth*, *Killeter*, *Jonzac*, *Kuleschofka*, *Nanjemoy*, *Renard*, *Stannern*, *Timochin*, *Weston*, *Glasgow*. Diese dunklen Pünktchen sind in ihrer Incontinuität den bloſsen Augen oftmals sichtbar, so wie umgekehrt die Continuität der Grundmasse häufig deutlich genug erscheint, um unverkennbar zu seyn.

Das gröſste Hinderniſs, die Linien wahrzunehmen, legen dem, der sein Auge noch nicht an ihre Beobachtungen gewöhnt hat, die mancherlei gröſseren Einschlüsse, welche in die meisten Steinmeteoriten eingemengt sind, in den Weg. Ein Meteorit enthält, (wie ich schon gezeigt habe und später weiter zu entwickeln hoffe) sehr häufig nicht bloſs allerlei Krystalle und andere Körper, sondern selbst kleinere Meteoriten in sich eingeschlossen; er gleicht bisweilen nicht allein so zu sagen einem Eierstocke von kleinen Meteoriten, z. B. *Okaninach*, *Bremervörde*, *Madaras*, sondern er enthält auch oft groſse Brocken anders gearteter Substanz in sich

und ähnelt dann einer Breccie oder einem Sandsteinconglomerate. *Juvenas, Stannern, Weston, Benares, Gütersloh, Forsyth, Seres, Siena, Blansko, L'Aigle, Chantonnais, Hainholz, Ensisheim, Tabor* geben davon stellenweise sprechende Beispiele. Wenn nun ein solches grobes Korn inmitten der Reihe von sehr kleinen auftritt, so stört es Ebenmaafs und Ordnung, bricht die Schichtenreihen, und damit die Linien vor sich, hinter sich und neben sich plötzlich ab. Die auf der linken Seite wieder ansetzenden Linien passen nicht mehr genau auf die rechts abgebrochenen; oder noch schlimmer, treffen, wie sehr häufig vorkommt, mehrere solcher gröfsern Partikeln, stärkere und schwächere, zusammen, so ist dann alle Ordnung der Fügung für mehrere Schichten aufgehoben. Beschaut nun ein Neuling in diesen solche Bruchflächen, so findet man sich nicht zurecht, und sieht und erkennt ihre feine Linien nicht, ungeachtet er sie unmittelbar vor Augen hat. Trifft es sich nun, dafs ein solcher eingeschlossene Brocken selbst wieder Linien besitzt und zwar in anderer Richtung als die des Hauptsteins, so ist die Verwirrung für einen Ungeübten vollends fertig.

Was haben nun diese Linien zu bedeuten und wovon leiten sie sich ab? Was wir bisher sahen, ist noch nichts anders, als das Bild, das ein Bruch, also eine unebene Fläche darbietet. Suchen wir aber den Linien desselben ins Innere des Steines nachzugehen, so wenden wir uns am besten zu Stellen, wo er einigermafsen schulferig und rissig gebrochen ist. Da finden wir nun in vielen Fällen, dafs die Risse, Schulfern und Brüche der Richtung dieser Linien folgen, und dafs diese hinein in den Körper des Steines fortsetzen. So beobachtete ich es an Bruchstücken von *Lucé, Benares, Czartorya, Charsonville, Divina, Grüneberg, Juvenas, Mauerkirchen, Milena, Poliz, Renard, Yorkshire, Forsyth, Nanjemoy, Favars, Clarac,* und ich möchte behaupten, dafs bei genauer Prüfung alle Steinmeteoriten sicher hieher gehören und darunter vorzugsweise die eisenärmern. *Ensisheim* zeigt eine Schieferung in den Richtungen einer etwas unregelmäfsigen und wenig deutlichen Auf-

lagerung. *Timochin* leitet davon den würfeligen Bruch ab, den man häufig an seinen Exemplaren sieht. Bei vielen Steinen sieht man einzelne Bruchkanten mehr oder minder zersplittert und schulferig zerrissen. Bei *Atakama* habe ich Exemplare gefunden, wo diefs so weit geht, dafs der Stein stellenweise geradezu flasrig wird. In der Regel wird man finden, dafs diese Schulfern parallel und in der Richtung von Schichtungslinien sich blättern. Es ist demnach gleich vor allem Anbeginn, bei der ersten Auflagerung der Bestandtheile eine Anlage zur leichteren Trennung in der Richtung der Trennung der Linien gegeben, die einer lagenweisen Anordnung entspricht. Es geht aus allen dem hervor, dafs diese Linien und Streifen nur *der Rand* von Flächen, nur das Ausgehende von Blättern, Tafeln und Schichten sind, die durch den ganzen Stein gehen; dafs die Meteoriten keine ordnungslos aggregirte, chaotische Anhäufung von allerlei Mineralien, wie sie brecceieartig auf den ersten Anblick sich darstellen, sind, sondern dafs sie, allem Anscheine entgegen, eine gewisse Regel in der Auflagerung ihrer gemengten Bestandtheile befolgen, und diese ist die lagenweise Superposition, *die Schichtung*.

Es giebt Meteoriten, wo dieser Zustand fast nicht mehr zu erkennen ist, und diefs ist einerseits, wenn die erdähnliche Grundmasse allzusehr überhand nimmt im Verhältnisse zu den eingestreuten Körperchen, wie bei *Macarata*, *Capland* etc., anderseits wenn umgekehrt die Grundmasse sparsam vorhanden ist und die eingemengten Partikeln zu überwiegend, sehr ungleich und grob sind, wie bei *Benares*, *Clarac* und *Aufson*, *Utrecht* u. a. Aber es giebt auch einen Meteoriten, wo diese Schichtung bis zum Handgreiflichen nicht nur ausgesprochen, sondern ganz plastisch ausgebildet ist, und diefs ist der in so mancher Beziehung interessante Luftstein von *Alais*. Thenard, der ihn zuerst untersucht hat, und dazu hinlänglich grofse Exemplare besafs, sagt davon in seinem Berichte, den er davon der Pariser Akademie abstattete, wie er in den *Annales de chim. et de phys. Juillet* 1806, *p.* 103 mitgetheilt ist, dafs er nicht sowohl einen

Stein, wie die anderen Meteoriten, ausmache, sondern dafs er *aus Blättern* (*lames*) *bestehe*, von denen die meisten nur schwach *an einander adhärirten*. Da bei *Alais* die steinigen Partikeln in eine kohlenwasserstoffige, moderartige Substanz eingehüllt sind, so konnten sie nicht zu so festem Gesteine zusammengehen, wie bei anderen Meteoriten, und diefs hatte zur Folge, dafs die Schichten, die während seiner Bildung sich übereinander legten, sich weniger vereinigen und ihr blätteriges Herkommen in stärkerem Maafse und deutlicher beibehalten konnten, als diefs in anderen Aërolithen geschehen ist. Wir besitzen also an *Alais* ein entschiedenes und hervorragendes Beispiel von Schichtung.

(Wir haben noch einen Fall, in welchem diese Blättrigkeit noch höher ausgesprochen ist, und der sich *Alais* unmittelbar anzuschliefsen geeignet wäre; aber ich getraue mir nicht, ihn hier als Belag in Anspruch zu nehmen; diefs ist das sogenannte Meteorpapier von *Rauden* in Curland, das uns Theodor v. Grotthufs geliefert und nach einer nähern Untersuchung bestimmt für meteorisch erklärt hat. Hr. Ehrenberg dagegen hat dargethan, dafs dieser Körper eine Menge Infusorienreste enthält und hat ihn entschieden terrestrischem Confervenmoder beigezählt. Ich erlaube mir nicht, die Genauigkeit des Ausspruchs einer so hochstehenden Autorität in solchen Dingen zu bezweifeln; doch darf nicht ganz unberührt bleiben, dafs diese sonderbaren Ueberreste schon 173 Jahre alt sind und in dieser langen Zeit in unseren Naturaliensammlungen mancherlei Schicksale von Generation zu Generation mit verlebt haben mögen, die mehr oder minder zu Auf- und Einlagerung von Staub und Infusorien Anlafs geben konnten. Sowohl die königliche Universitätssammlung zu Berlin als das kaiserliche Cabinet zu Wien besitzt Bruchstücke desselben und auch ich verdanke der Ersteren einige Mittheilung davon. Ich will des zweifelhaften Gegenstandes, da er gerade hier am Orte ist, nur Erwähnung thun, ohne seine Bedeutung irgendwie in Anspruch zu nehmen.)

Die vermittelnden Zwischenglieder zwischen unseren ge-

wöhnlichen Steinmeteoriten und *Alais* fehlen uns noch. Die Lücke hier ist sehr fühlbar, aber die Zukunft wird sie ausfüllen; es werden sich Meteoriten einfinden, die minder kohlenwasserstoffhaltig seyn werden als *Alais* und dennoch die Deutlichkeit seines blätterigen Gefüges an sich tragen; schon ist etwas der Art in Nordamerika bei *Waterloo* vorgekommen, das ich jedoch noch nicht zu Gesichte zu bekommen vermochte. Aber alles zusammen zeigt, dafs die Steinmeteoriten ohne Ausnahme, vom undeutlichen *Capland* an die ganze Reihe hindurch bis zum blätterigen *Alais* hinaus, stratificirte Auflagerung besitzen und ein geschichtetes Erzeugnifs des Weltraums sind.

Soweit wäre die Sache klar. Wir können zwar nicht zu der Ursache vordringen, welche einen solchen Rhythmus von Grundmasse und von gröberem Material bedingte, die über einander gelagert erscheinen wie eine Lage Kalk und eine Schicht Steine bei der Aufführung einer Mauer, wie abwechselnd eine Schicht rother und eine Schicht blauer Thon im Keuper, wie die Aufeinanderfolge von Tag und Nacht; aber wir können doch die Thatsache dieser Aufeinanderfolge von Schichten in den Steinmeteoriten erkennen und feststellen. Allein nun kommt noch ein Anderes hinzu und jetzt verwickelt sich die Erscheinung. Bei aufmerksamer Betrachtung zeigt sich nämlich, dafs in den Steinmeteoriten noch eine zweite Art von Stratification vorhanden ist, und zwar eine, die auf der bereits dargelegten senkrecht steht und *sich rechtwinklig mit ihr kreuzt*. Sie ist die Richtung ausgenommen, in der äufsern Erscheinung ganz von derselben Beschaffenheit, nur ist sie etwas schwächer, weniger deutlich und deshalb noch schwerer zu erkennen. Eine Schilderung davon ist hier überflüssig, da sie nur eine Wiederholung der bereits gegebenen seyn könnte; dafür sind Beispiele behufs anschaulicher Ueberzeugung desto nothwendiger. Dazu dienen *Chandakapur*, *Favars*, *Bremervörde*, *Erxleben*, *Grüneberg*, *Hartfort*, *Wesely*, *Toulouse*, *Mauerkirchen*, *Naskville*, *Chateau-Renard* (wie fein liniirt), *Sales*, *Tipperari*, *Forsyth*, *Madaras*, *Poliz*, *Slo-*

bodka, *Czartorya*, *Agen*, *Berlanguillas*, *Heredia*, *Bishopville*, *Apt*. Auf allen diesen Meteoriten ist an vielen Stellen senkrechte Schichtung auf die der Urrinden parallele zwar etwas schwierig zu gewahren, jedoch unverkennbar vorhanden.

Die Rolle, die *das metallische Eisen* dabei spielt, schliefst sich diesen Verhältnissen genau an. Wenn man einen eisenhaltigen Steinmeteoriten zerschneidet, schleift und polirt, z. B. *Wefsely*, *Blansko*, *Seres*, *Tabor*, *Heredia*, *Timochin*, *Hainholz*; so sieht man auf der Schliffläche das Eisen ziemlich gleichförmig eingesprengt. Schneidet man rechtwinklig auf den ersten Schnitt noch einmal, so erscheint das Eisen ganz ebenso vertheilt. Thut man diefs nach der dritten Richtung senkrecht auf die erste und zweite, so kommt abermals dasselbe Bild zum Vorschein. Das Eisen ist also nach jeder Richtung in völlig gleicher Weise in den Stein eingestreut. Das sind nun lauter Durchschnitte, also Flächen, ich wollte mich aber von der körperlichen Gestalt, welche das Eisen in einem solchen Steine einnimmt, genau unterrichten. Das konnte nur dadurch geschehen, dafs ich von einem Meteoriten alles Steinige absonderte, ohne das Eisen zu verletzen. Mechanisch war diefs unmöglich; auf chemischem Wege konnten Säuren hiezu nicht benutzt werden, die vor allem das Metall auflösen würden; ich kam daher auf den Gedanken, Alkalien dazu zu verwenden, in der Weise, dafs ich den Stein damit schmolz, und zwar in einer so gemäfsigten Hitze als möglich, um das Eisen am Zusammensinken zu verhindern, und in einer sauerstofffreien Atmosphäre, um seine Oxydation unmöglich zu machen. Hr. Prof. Redtenbacher hatte die Güte, diesen Versuch mir im Laboratorium der Wiener Universität durch seinen Assistenten Hrn. Schönck zweimal ausführen zu lassen. Er liefs einen *Hainholz* in einer Platinschale mit Kali bedecken, diese in eine Glasröhre stecken, wasserfreies Wasserstoffgas darüber streichen und so anderthalb Stunden einer guten Rothglühhitze aussetzen. Wir erreichten damit unsern Zweck ganz

befriedigend. *Der Stein wurde herausgeschmolzen* und die Kaliverbindung konnte weggewaschen werden; was nicht geschmolzen war, fiel als weifse lose Krystalle von Feldspathform heraus, und das Eisen blieb metallisch zurück, ohne seine Gestalt merklich geändert zu haben. Es konnte leicht abgesondert werden und als es unter dem Mikroskope bei mäfsiger Vergröfserung betrachtet wurde, zeigte es bis in seine feinsten Theile vollkommen die hockerige Gestalt, welche das Eisen in *Pallas*, *Atakama*, *Sachsen*, *Brahin* und *Bitburg* besitzt. Diefs war es, was ich voraus vermuthete, der Versuch bestätigte es, und *Hainholz* ist also im Kleinen, wie ich schon in einer frühern Abhandlung gesagt habe, nichts anderes, als was *Pallas* etc. im Grofsen sind, dasselbe Gebilde. Da wir nun in der Gruppe *Pallas*, aus welchen die Olivine in vielen Exemplaren freiwillig ausgefallen erschienen, den mechanischen Zustand seines Eisenantheils bequem betrachten können, so sind wir in die Lage gesetzt, von hier aus auf denselben in allen Meteoriten mit einiger Sicherheit schliefsen zu können. So wie das metallische Eisen in der Pallasgruppe gestaltet ist, so ist es in verkleinertem Maafsstabe in *Hainholz*, sofort in den ähnlichen Gebilden von *Barbotan*, *Seres*, *Timochin*, *Blansko*, bis hinaus zu den zarten Verästelungen von *Wefsely*, *Charsonville* und *Erxleben*. Nur in jenen Meteoriten, in welchen das Eisen ungleich vertheilt ist. mufs diese Anordnung stellenweisen Störungen unterliegen, wie in *L'Aigle*, *Limerik*, *Tipperari*, *Mainz*, *Chantonnay*, *Ensisheim*, *Siena*.

Man sollte nun denken, dafs, wenn das Eisen der Schichtung der Meteoriten sich anschliefst, diefs auf den Schnitten und Schliffen sich deutlich aussprechen müfste. Diefs ist jedoch nur wenig der Fall und kann auch nicht seyn. Denn da die Schnitte bald durch die dicken, bald durch die mittleren und dünnen Verästelungen des Eisens durchgehen, so können sie nicht leicht eine Regel entblöfsen, die niemals in die ebene Fläche eines Schnittes fallen kann. Indessen giebt es doch einige Fälle, wo die Natur

sich besonders stark ausspricht, und darin zeichnet sich denn der Meteorit von *Macao ganz vorzugsweise aus*. Im kais. Kabinet in Wien liegt ein Stück, das ich vor 25 Jahren unter einer der Wissenschaft zugänglicheren Direction studiren und davon eine Zeichnung nehmen konnte, welche ich hier ihres Interesses wegen mittheilen will. S. Fig. 26 bis 29 Taf. II. Der Stein ist ein gewöhnlicher weifslicher Meteorit, ziemlich reich an durch seine Masse eingesprengten Eisenpartikeln. Aber diese Partikeln verdichten sich strichweise so sehr, dafs sie sich auf dem Schnitte ganz auffallend herausheben. Ja nicht nur auf diesem, sondern sogar auf der äufsern, mit schwarzer Rinde überzogener Oberfläche wird diefs sichtbar und hebt sich heraus. Und zwar gestalten sich diese Eisenanhäufungen zu *geradlinigen Streifen*, die sich parallel und rechtwinklig auf einander stellen, und so sich durchkreuzen, dafs sie vollkommene Quadrate einschliefsen, die mitunter nicht weniger als ganze Zolle Seite haben. Die Fig. 26 Taf. II zéigt die Eisenstreifen auf einer polirten Schnittfläche, auf der sie dieselbe in quadratische Steinfelder abtheilt. Fig. 27 Taf. II zeigt ein Stück mit einer Bruchfläche und einer Rindenseite. Auf dem rauhen Bruche sind die Streifen minder deutlich, weil das Eisen hier nicht angeschliffen ist; auf der Rinde aber ist die Eisenverdichtung weniger abgeschmolzen als der steinige Antheil des Aërolithen und dadurch so zu sagen durch die Rinde durchleuchtend geworden. Fig. 28 Taf. II ist eine Rinde, von der Seite gesehen. Fig. 29 Taf. II zeigt die untere Seite des Steines, eine geschnittene und geschliffene Fläche. Man sieht, dafs die Streifen Tafeln bilden, welche den Stein gänzlich durchsetzen, und in die abgeschlagenen Stücke, die nicht vorhanden sind, fortlaufen. Sie sind theilweise unter einander parallel, theilweise stehen sie rechtwinklig aufeinander und verrathen uns so vollständig das Geheimnifs der Structur, somit den ganzen innern Einbau des Meteoriten. Dieser Stein ist somit von dem gröfsten wissenschaftlichen Interesse für die Beurtheilung der Bildungshergänge bei den Luftsteinen, und ein

Prototyp in dieser Bedeutung. Etwas Aehnliches findet sich in manchen Exemplaren von *Tabor*, doch minder deutlich. Von *Weston* besitze ich unter anderem ein kleines Stückchen von Haselnufsgröfse; es hat das Aussehen, als ob es einige Zeit unter einer Dachtraufe gelegen hätte, was jedoch nicht der Fall gewesen, und ist rund um eine Ecke fast wie angeätzt. Auf dieser angegriffenen Oberfläche nun kann man parallele Streifen schwärzlicher Rauhheiten wahrnehmen, die rings um ihn herumlaufen. Es sind diefs sichtlich die schwärzlichen Punkte seiner Schichtungslinien. Streift man sie mit einem Finger, der eine etwas zarte Haut hat, so fühlt man deutlich, dafs diefs nicht blofs steinige Unebenheiten, sondern dafs es scharfe, stachelige Hervorragungen, dafs es feine Häkchen sind, die sich unter der Lupe alsbald als Eisen ausweisen. Es ist also hier das Eisennetz blofsgelegt, das den Stein durchzieht, in ähnlicher Weise im Kleinen, wie bei der Pallasgruppe verhältnifsmäfsig im Grofsen. Man sieht hieraus, welchen Antheil das Eisen an der Schichtung in *Weston* nimmt und doch gehört dieser Aërolith noch nicht zu den eisenreichsten Steinen.

Aehnliche Beispiele würde man bei fleifsiger Nachsuchung noch viele finden. Sie lehren uns alle, dafs nicht blofs die steinigen Antheile, sondern auch das Eisen darin auf keine Weise in einer regellosen Apposition aggregirt, sondern dafs seine Partikeln alle nach gewissen Gesetzen zusammengefügt sind, die sich wohl häufig unserem Auge entziehen, nichts destoweniger aber vorhanden und die Anordnung bedingend sind.

Wenn man nun, das Vorbild von *Alais* vor Augen, sieht, dafs die Meteoriten aus einem tafelförmigen Gewebe bestehen, dessen Blätter in der Anlage nach dem Beispiele von *Macao* einander senkrecht durchkreuzen und in solcher Weise durchdringen, so erkennt man leicht, dafs die Schichtung in der dritten Richtung, ebenfalls senkrecht auf die beiden früheren, sich von selbst ergiebt, und zwar durch fortwährende Wiederholung der beiden ersten Richtungen bei gegenseitiger Durchdringung. Dieser Fall tritt aber

bei den Steinmeteoriten überall ein, insofern ihre Schichten nicht stetige Ebene, sondern nur eine fortwährende Wiederholung von Punkten und Körnchen sind, die in der Richtung unvollkommener Flächen tafelartig und annähernd, rechtwinklig einander durchdringen.

Somit ergiebt sich eine Art von Gestricke, aus welchem die Meteoriten gebaut sind, und diefs herrscht nicht blofs über die steinigen Bestandtheile, sondern auch über das Eisennetz derselben, es umfafst und durchdringt das ganze Gebilde des Himmelsteines.

Wir können uns nun Betrachtungen darüber überlassen. Um über den Bau eines Meteoriten unsere Kenntnisse weiter auszubilden, wäre es wohl sehr wünschenswerth, dafs man einen *ganzen*, noch in voller Integrität befindlichen, wo möglich grofsen Stein durch seine Mitte zerschnitte, und seinen Kern mit der mittleren und äufseren Auflagerung vergliche. Noch wissen wir nicht, wie sich die äufseren Schichten zur Mitte verhalten. Zu dieser Kenntnifs werden wir nur schwer gelangen. Denn da wir niemals einen *ganzen* Meteoriten auf die Erde bekommen, sondern immer nur Bruchstücke und Trümmer davon, so wissen Kenner selten, Layen niemals, was zum Aeufsern und was zum Innern eines Meteoriten gehört, und es ist hierauf auch noch gar nie geachtet worden. Nur an zwei Steinen habe ich bis jetzt die Beobachtung machen können, dafs sie nach aufsen hin eine veränderte Textur besitzen, diefs sind *Hainholz* und *Pallas*. Ersterer wird gegen seine Aufsenseite hin dichter und so viel feinkörniger, dafs man ihn hier nicht mehr für den nämlichen Meteoriten erkennen würde, wenn er nicht damit zusammengewachsen wäre. Der Stein hat auf solche Weise eine Art von *Schwarte*, die nicht weniger als einen halben bis $1\frac{1}{4}$ Zoll dick ist, dem Stein an sich angehört und nicht von seiner Ueberrindung herrührt, auch schwarzbraune Farbe hat, während das Innere grünbraun aussieht. Der Andere, *Pallas* nämlich, zeigt da und dort, wo sie nicht unglücklicherweise abgeschlagen ist, Stellen

von einer ähnlichen dunkelbraunen Schwarte, doch nur zwei bis drei Linien dick, sie hat jedoch ohne Zweifel einst den ganzen Stein umgeben. Bei einiger Aufmerksamkeit hierauf wird sich Aehnliches auch an manchen anderen Aërolithen finden lassen. Immer aber werden wir annehmen müssen, dafs jeder Luftstein erst mit einem Punkte, mit einigen Molekeln begonnen und allmählich durch Apposition von aufsen sich vergröfsert habe. Nachdem wir nun wissen, dafs diese Auflagerung stratificirt ist, so mufs sie aus Blättern nach Art unregelmäfsiger *Kugelschaalen* bestehen, welche sich eine auf die andere immer gröfser um den wachsenden Stein gelegt haben. Das kann freilich bei weitem nicht so zu verstehen seyn, als ob es in der Wirklichkeit fertige Blätter gewesen wären, die sich aufgelagert haben, sondern es waren staub- sand- und griesartige krystallinische Körperchen, wie sie die Steinmeteoriten alle zeigen, die sich in einer gewissen Wechselfolge auflagerten. Eine Schicht von feinem Staube, die wir jetzt Grundmasse nennen, weifs wenn er rein war, wie bei *Clarac*, *Mauerkirchen*, grau oder grün, wenn Eisenoxyduloxydkörnchen fein darin eingemengt waren wie bei *Borkut*, *Kurks*, *Ohaba*; schwarz wenn Kohle dazu trat, wie in *Alais*, *Renazzo*, *Capland* und *Kaba*, legte sich für sich allein an; dann legten sich Körnchen und Kügelchen von verschiedenen Mineralien darauf, Augit, Hornblende, Oligoklas, Feldspath, Labrador, Anorthit etc.; dann kam wieder eine Schicht feiner Substanz, und darauf abermals eine Schicht kleinerer oder gröfserer Körner, und so fort und fort. Da aber das feine erdige Material der Grundmasse nichts anderes ist, als Abreibsel von der gröbern Substanz der Körner, wie ich diefs in meiner VI. Abhandlung über Meteoriten und Kometen darzuthun mich bestrebt habe, so bestehen am Ende beiderlei Straten aus einerlei Substanz, wie es Howard schon im Jahre 1803 gefunden hat, und der ganze Unterschied beschränkt sich schliefslich auf wenig anderes mehr, als auf die Verschiedenheit der Gröfse der Gemengtheile, sämmtlich Trümmergestein, und auf die relativ verschiedene Menge derselben.

Man müfste sich also den Hergang etwa so denken, als ob alternirend, wie bei Tag und bei Nacht, einmal die Umstände der Auflagerung des Staubes günstiger wären, unter Abhaltung der gröberen Theile; das andere Mal dagegen die Auflagerung der gröberen Theile, der Körner, Kügelchen und Bröckchen unter einiger Abhaltung des Staubes im Vortheile wäre, und so abwechselnd fort. Dieser Ansicht entspricht der Bau der Meteoriten wie wir sie vorfinden.

Mitten durch diesen Hergang hindurch spielt dann das metallische Eisen und das Schwefeleisen eine andere und zwar seine eigene Rolle. Erscheint es als Eisenoxyduloxyd, oder als Chromeisentein, so folgt es der Regel alles anderen Gesteins in den Meteoriten; tritt es aber metallisch auf als Eisen oder Nickeleisen, dann nimmt es eine andere Stellung ein. Während das Gestein vom ausgebildeten Olivine der Pallasgruppe an bis zum dichten feinen Trümmermulm von *Macarata* herab, sich alles nur mechanisch aggregirt, tritt das Eisen dem gegenüber vermöge der Kraft der Krystallisation auf, und wächst krystallisirend in das Gemenge hinein und aus demselben heraus. Es repräsentirt also in der That eine Art von Gegensatz gegen das Gestein; einen Gegensatz insofern es nicht als schon fertiges Gebilde herbeikommt, sondern erst sich mit dem Steine bildet; einen Gegensatz indem es nicht haufenweise regellos sich schaart, sondern gleichmäfsig in die leeren Zwischenräume zwischen die Gesteintrümmer hineinwächst; einen Gegensatz, indem es in einer Zeit eintritt, wo aller Sauerstoff vergeben, von den Radicalen der Steine absorbirt und keiner mehr vorhanden ist, der das Eisen zu oxydiren im Stande wäre; einen Hauptgegensatz endlich, indem es, das letzte Glied in der Reihe der Bildungen, den elektropositiven Bestandtheil der Meteoriten ausmacht, während alles Gestein ihm gegenüber elektronegativ ist. Die frühere Periode in welcher sich die Steinmeteoriten gebildet haben, ist also von der spätern, in welcher das regulinische Eisen hinzutritt, polar verschieden und man hat demnach *die Bildungszeit eines*

Meteorsteins in zwei gegensätzliche Hauptabschnitte getheilt sich zu denken; in dem Einen, früheren, in welchem sich die oxydirte Steinsubstanz für sich formirt hat und in dem Zweiten, spätern, welchem die Aggregation desselben zu einem Steine und der gleichzeitige Einwuchs des Eisens in demselben zufällt. Meinen Ansichten hierüber zufolge fällt ersteres in die Periode, in welcher die uranfänglichen Atome der Welträume zu Molekeln und primären kleinsten Krystallen sich zusammenthaten; letzteres in jene zweite, in welcher die Entwicklung der Kometenbildung und deren Functionen vor sich gingen, nämlich die Bildung von Meteoriten in ihrem Kerne. In jener walteten elektronegative Zustände vor, in dieser herrschte elektrische Positivität. Einen sehr redenden Beleg hiezu liefert der in die Augen fallende Umstand, dafs in allen Steinmeteoriten die Steinsubstanz sich niemals dem Eisen, immer aber *das Eisen der Steinsubstanz anbequemt*. Man verfolge diese in der Pallasgruppe vom grofsolivinigen *Atakama* an bis zu den mikroskopischen Peridoten von *Bittburg*; überall wird man finden, dafs das Gestein selbstständig, für sich ausgebildet, unabhängig vom Eisen sich gestaltet und zugerundet hat, dafs dagegen das Eisen sich um die fertigen Steinglobeln herumgelegt, in ihre Winkel sich eingefügt, ja selbst in ihre Risse sich hineingezwängt hat. Immer umschliefst das Eisen den Stein, nirgends und niemals der Stein das Eisen. Und diefs *post hoc* geht so weit, dafs wenn man einen solchen Stein durchschneidet, auf dem Schnitte polirt und das Eisen mit Säure anäzt, reichlich Widmannstetten'sche Figuren darin auftreten, deren Elemente sich in sogenannten fortificationsartigen Zügen allenthalben um die Olivine herumwinden und in parallelen Linien sie einsäumen. Diese Anschmiegung des Eisens an die Formen der Gesteintheile läuft sofort durch *Hainholz*, *Girgenti*, *Macao*, die ganze Reihe, bis an *Stannern* hier durch, immer in gleicher Subordination des metallischen Eisens unter das ihm an Alter …gehende Gestein. Einen stärkeren und bündigeren Be… von *prius* und *posterius* kann doch wohl die Natur

uns nimmer in die Hände legen. Das alles sind keine Conjecturen von Hypothesen, sondern es sind Deductionen von Facten, wie sie das vorhandene Material, die gefallenen Meteorsteine, uns darbieten.

Noch bleibt uns *das Schwefeleisen*, das in den Meteoriten selten in geringer Menge vorhanden ist. Gewifs ist es auffallend, dafs diese von Nickeleisen so sehr verschiedene Verbindung doch deſsen Schicksal fast gänzlich theilt und sich ihm überall anschliefst. Deutlich kann man diefs in der Pallasgruppe sehen. In *Atakama* und *Pallas* schmiegt sich das Schwefeleisen ganz ebenso um die Olivine herum, wie das Eisen allein. Es vertritt dasselbe stellenweise gänzlich und gränzt sich scharf und meist geradlinig mit dem Eisen ab. Dasselbe sieht man auf polirten Stellen von *Ensisheim* in ziemlich grofsem Maafsstabe. In vielen Steinmeteoriten, in *Barbotan*, *Hainholz*, *Chantonnay*, *Mainz*, *Siena* u. a. m. tritt es nicht als Trümmergestein wie die Feldspatharten, sondern krystallinisch wie das Eisen und mit glänzenden Begränzungsflächen versehen auf. In einem Eisenkorne, das ich aus *Blansko* ausgesondert habe, steht es neben dem Eisen und präsentirt sich ihm ganz gleichgeordnet. Im Bruche kommt es glänzender zum Vorschein als das Eisen, auf Schliff und Politur ist es matter als dieses und meist speisgelb. In Steinmeteoriten bin ich dem Schwefeleisen selten als Trümmergebilde begegnet, überall aber als Gefährte des metallischen nickelhaltigen Eisens, dem es vertretend zur Seite stand und dessen Geschichte es hier durchweg zu theilen scheint, was einigermafsen auffallen mufs.

Nach dieser Zergliederung der Hergänge bei der Meteoritenbildung kommen wir zurück auf das Gefüge, das nun einigermafsen in seine Elemente aufgelöst ist. Wenn das Eisen, wie der Augenschein beweist, zwischen den Partikeln der Steinsubstanz während ihrer Auflagerung, sich hineinkrystallisirt und darin die Zwischenräume gedrängt ausgefüllt hat, so wird es erklärlich, warum bei grobem Steinkorne, wie bei der Pallasgruppe, auch das Eisen in

gröberen Zacken, bei feinem Steinkorne dagegen wie *Erxleben* und *Charsonville* ungemein fein zertheilt zum Vorscheine kömmt; es richtet sich genau nach der Gröfse der Zwischenräume, die es zwischen der Steinsubstanz gewinnt. Eine dem ganz ähnliche Folge leitet sich hievon für die verschiedenen Straten eines und desselben Meteorsteines ab; in die feinen dichten wird weniger Eisen sich einkrystallisirt haben, als in die gröberen lockeren. So finden wir es denn auch in der That in den vorhandenen Meteorsteinen; die Linien zeigen in ihren gröbern dunkeleren Schichten immer weit mehr Eisenkörnchen, als in den feinen der meistens weifsen Grundmasse. Ja wenn diefs nicht der Fall wäre, so würde man die Schichtung vielleicht gar nicht wahrnehmen können, indem vorzugsweise die Eisenpünktchen es sind, welche durch ihre dunkle Farbe sie verrathen und dem Auge Gelegenheit geben, ihnen zu folgen. So trägt dann das Eisen selbst dazu bei, die Schichtung der Steinsubstanz deutlicher auszuprägen. Diefs pflanzt sich dann weiter fort auch für die auf der Schichtung senkrechte Richtung des Gestrickes, wie uns diefs *Macao* so ausgezeichnet schön zeigt und nachweist, dafs diese Blätterung wesentlich durch die Configuration mit bedingt ist, welche das Eisen annimmt und dem Steine aufprägt.

Wenn wir uns eine Vorstellung machen wollen von der Art und Weise, wie ein Meteorit sich bildet, so müssen wir gänzlich abstrahiren von den Erinnerungen, welche uns unsere Laboratorien und jede irdische mechanische oder chemische Bildung von Körpern aller Art eingeprägt haben. Alles was wir machen, geschieht unter dem bedingenden Einflusse der Schwere, den Polaritäten der verschiedenen Dynamide, starken Lichtes, verhältnifsig grofser Wärme, des Luftdruckes etc. Fast alle Mitwirksamkeit dieser Agentien fällt bei der Bildung eines Meteoriten hinweg, wenn wir uns ihn vereinzelt denken wollen. Da giebt es keinen Luftdruck; die Arbeit geht im fast leeren Raum vor sich; von Licht vielleicht kaum Spuren in unendlicher Entfernung von Fixsternen; äufserst wenig Wärme im Weltraume, dem

man 50 bis 90° C. unterm Gefrierpunkte beimifst; keine Schwere als die geringfügige Anziehung des wenigen betheiligten Stoffes, also auch keine Unterlage, sondern freies Schweben im Raume, nichts als der schwache Einflufs der Gravitation gegen weit entfernte Fixsterne, und die eigenen dualen Kräfte der in Wechselwirkung tretenden Stoffe. Wollen wir uns ihn aber, meiner Ansicht nachgebend, als Gebilde eines Kometen denken, so wird davon nur wenig sich ändern. Tiefe Kälte, freies Schweben, kaum fühlbare Schwere, Mangel an Luftdruck u. s. w. werden nahezu dieselben bleiben. Wenn also die krystallisirten Partikelchen eines Kometen in seinem Kerne sich theilweise schaaren, da in verdichtetem Schwarme um einander rotiren, sich drängen, drücken und reiben, Abreibsel, Staub und Kügelchen bilden, die am Ende unter Brüchen mancherlei Art, wie wir sie in den Meteoriten vorfinden, zu einem kleinen festen geschichteten Klumpen zusammen gehen, so ist es hier, wo das Eisen seine Rolle zu beginnen und sich in die Zwischenräume einzukrystallisiren hat. Unstreitig ist dieser letztere Hergang der dunklere für unsere Vorstellung; allein diese Dunkelheit wurzelt einzig in den genannten, so ganz von unserer Erfahrung verschiedenen äufseren Bedingungen, unter welchen die Processe vor sich gingen und welche nur mit unseren Fortschritten in die Einsicht derselben nach und nach sich aufhellen können. Aber alles dieses fliefst ein auf das Gefüge der Meteoriten wie wir es vor uns haben, bedingt es und in ihm müssen wir die Anhaltspunkte suchen, von welchen aus wir unsere Schlüsse rückwärts bis zum Anfange aller Dinge zu leiten versuchen und wagen können.

V. *Ueber das Gesetz der galvanischen Wärme-Entwicklung in Elektrolyten; von J. Boscha.*

1. Die Anwendung der mechanischen Theorie der Elektrolyse auf die Messung der elektromotorischen Kräfte führt zu dem Schlufs, dafs sich Fälle darbieten können, in welchen die von einem Strom in einer Flüssigkeit erzeugte Wärme-Entwicklung einem anderen Gesetze als dem der HH. Joule und Lenz folgt. Dieser Punkt, welcher in der zweiten Mittheilung: Ueber die mechanische Theorie der Elektrolyse, in dies. Ann. Bd. 103, S. 489, gelegentlich behandelt wurde, scheint mir wichtig genug, um ihn in vorliegender Abhandlung etwas ausführlicher wieder aufzunehmen. Ich glaube dadurch über die neuerliche Streitfrage zwischen Hrn. de la Rive und Hrn. Favre in Betreff der Versuche des letzteren [1]) eine genügende Aufklärung geben zu können. Die Versuche des Hrn. Favre über die Wärme-Erregung durch den Strom der Säule sind die geeignetsten zur Bewahrheitung der Schlüsse der Theorie, und ihre Discussion liefert nur eine augenscheinliche Probe von der Genauigkeit des daraus hervorgehenden Gesetzes der Wärme-Entwicklung in Elektrolyten.

2. Combinirt man den Satz von der Erhaltung der mechanischen Kräfte, das elektrolytische Gesetz Faraday's und das fast gleichzeitig von Joule und von Lenz entdeckte Gesetz der Wärme-Entwicklung in galvanischen Leitern, so findet man, dafs die elektromotorische Kraft einer Säule proportional ist der Wärmemenge, welche die in der Säule stattfindenden chemischen Actionen erzeugen. Diese Wärmemenge, berechnet für ein elektrochemisches Aequivalent der an den chemischen Actionen theilnehmenden Substanzen, oder das elektrothermische Aequivalent, wird also das Maafs der elektromotorischen Kraft seyn, so lange die oben erwähnten drei Gesetze erfüllt sind. Al-

1) *Bibl. univers. de Genève* 1859, *Janv. et Avril.*

lein in allen anderen Fällen, in welchen die beobachtete elektromotorische Kraft einer Säule nicht innerhalb der Fehlergränzen der Beobachtungen zusammenfällt mit dem elektrothermischen Aequivalent, muſs nothwendig eines jener drei Gesetze mangelhaft seyn. Die Allgemeinheit, welche ein wesentliches Kennzeichen des Gesetzes der Erhaltung der mechanischen Kräfte ist, erleidet keine Ausnahme, so lange man alle erzeugte oder zerstörte Arbeit streng in Rechnung nimmt. Das elektrolytische Gesetz Faraday's läſst sich durch den Versuch leicht bewahrheiten, und da bei den Säulen, deren elektromotorische Kraft nicht proportional ist dem elektro-thermischen Aequivalent, das Faraday'sche Gesetz nicht aufhört richtig zu seyn, so bleibt nur das dritte Gesetz, das Joule'sche, welches Ausnahmen zu erleiden scheint.

3. Durch eine sehr einfache theoretische Rechnung kann man *a priori* fesstellen, was in diesen Säulen das wahre Gesetz der Wärme-Entwicklung seyn werde. Sey A das elektrothermische Aequivalent der in der Säule stattfindenden chemischen Actionen. Die elektromotorische Kraft ist kleiner als diese Gröſse, kann also durch $A-\varphi$ vorgestellt werden. Sey überdieſs i die Intensität des Stroms, den die Säule in einer Kette vom Widerstand R erzeugt. Dann hat man:

$$i = \frac{A-\varphi}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

oder

$$iR + \varphi = A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Drückt man die Stromstärke in Weber'schen Einheiten aus, so wird die Widerstands-Einheit die eines Leiters seyn, in welchem der Strom $=1$, während der Zeiteinheit eine Wärmemenge $=1$ erzeugt.

Multipliciren wir die Gleichung (2) mit dem Producte it, wo t eine gewisse Anzahl Sekunden, während welcher der Strom geschlossen war, bezeichnet, so werden wir haben:

$$i^2 Rt + i\varphi t = Ait \quad . \quad . \quad .$$

Da A die von den chemischen Actionen während der Zeiteinheit bei Einheit der Intensität entwickelte Wärmemenge ist, so wird das Product Ait die Wärmemenge vorstellen, welche der Strom i während der Zeit t erregt. Der Satz von der Erhaltung der Kraft erfordert, dafs, so lange keine andere Arbeit geleistet wird, diese Wärmemenge sich in der Kette vorfinde. Die Gröfse $i^2 Rt$ ist die gesammte Wärme, welche von dem Strom i während der Zeit t nach dem Joule'schen Gesetz in der Kette entwickelt wird. Nun besagt die Gleichung (3), dafs Ait gröfser ist als $i^2 Rt$. Es giebt also irgendwo in der Kette eine Wärme-Erzeugung gleich $i\varphi t$, welche proportional ist der Strom-Intensität und φ d. h. dem Unterschiede des elektro-thermischen Aequivalents der chemischen Actionen und der elektromotorischen Kraft der Kette.

4. In der schon erwähnten Mittheilung habe ich die Fälle bezeichnet, in welchen die elektromotorische Kraft nicht gleich ist dem elektrothermischen Aequivalent der chemischen Actionen. Diefs findet statt allemal, wenn der Sauerstoff oder Wasserstoff sich frei an der Oberfläche der Elektroden entwickelt. Der Unterschied dieser beiden Werthe hängt ab von der Natur der Elektroden; der z. B., welcher aus der Entwicklung des Wasserstoffs erfolgt, ist gröfser für eine Elektrode von Zink oder Quecksilber als für eine von Kupfer oder Platin. Der, welcher aus der Entwicklung des Sauerstoffs hervorgeht, variirt überdiefs mit der Natur der Flüssigkeit; er ist gröfser bei einer Kalilösung als bei Schwefelsäure oder Salpetersäure. Endlich hängt er von der Intensität des Stromes ab; bei schwachen Strömen wächst er mit der Dichtigkeit des Stroms an der Oberfläche der Elektroden d. h. mit der Intensität bezogen auf die Einheit der Oberfläche, bis zu einer gewissen Gränze. Jenseits dieser Gränze bleibt er beinahe constant. Die Ursache davon habe ich dem activen Zustand der entweichenden Gase zugeschrieben, welche durch ihre gröfsere Affinität eine gröfsere elektromotorische Kraft zerstören, und welche, indem sie in der Flüssigkeit den ge-

wöhnlichen Zustand annehmen, eine aequivalente Wärmemenge erzeugen.

Da die Gasentwickelung in allen Fällen die Ursache der Schwächung der elektromotorischen Kraft ist, so ist es wenigstens sehr wahrscheinlich, dafs die Wärme-Erzeugung, welche eine Folge davon ist, an der Oberfläche der Elektroden stattfinde. Ich habe bewiesen, dafs die Versuche von Joule, Wood und von Favre und Silbermann diese Voraussicht bestätigen.

5. Die Smee'sche Säule, in welcher der Wasserstoff sich an der Oberfläche einer Platte von Kupfer, Silber oder platinirtem Platin entwickelt, ist eine von denen, deren elektromotorische Kraft schwächer ist als es das elektrothermische Aequivalent der chemischen Actionen mit sich bringt. Folglich wird in der Säule selbst eine der Intensität des Stromes oder der Menge des entbundenen Wasserstoffs proportionale Wärme-Erzeugung stattfinden. Es war diese Säule, deren sich Hr. Favre bei seinen Untersuchungen über die Wärme-Effecte der Säule bediente. Seine Versuche müssen also eine stärkere Wärme-Erzeugung in der Säule ergeben als sich nach den Gesetzen von Ohm und von Joule berechnete. Wirklich ist diefs der Fall.

6. Hr. Favre [1]) brachte ein Smee'sches Element aus amalgamirtem Zink und platinirtem Kupfer in sein Calorimeter und mafs die in diesem gesammelte Wärmemenge: 1) wann alle Leitdrähte der Kette gleichmäfsig in den Calorimeter getaucht waren, und 2) wann einer der zur Kette gehörenden Leitdrähte von veränderlicher Länge sich aufserhalb dieses Instrumentes befand. Reducirt man die Zahl der erhaltenen Wärme-Einheiten auf eine selbe Quantität von chemischer Action d. h. auf ein Gramm von in der Säule entwickeltem Wasserstoff, so findet man, dafs die im Calorimeter aufgefangene Wärmemenge desto geringer ist, als eine gröfsere Drahtlänge aufserhalb des Calorimeters gelassen worden war. Einleuchtend ist, dafs diese Versuche

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XL, p.* 293.

dazu dienen können, das Gesetz des Hrn. Joule direct zu prüfen. Nach diesem Gesetz sind nämlich die Wärmemengen, welche von dem nämlichen Strom in verschiedenen Leitern erregt werden, direct proportional den Widerständen derselben. Es muſs also bei jedem dieser Versuche, die im Calorimeter aufgefangene Wärmemenge sich zu der auſserhalb entwichenen verhalten, wie der Widerstand der Säule zu dem der Leiter auſserhalb des Calorimeters. Bei Anwendung eines selben Platindrahtes von 0,265 Millim. Durchmesser erhielt Hr. Favre folgende Resultate:

Wärme-Einheiten entwickelt in der Säule	Wärme-Einheiten entwickelt in dem Platindraht	Widerstand des Platindrahts.
13127	4965	25mm
11690	6557	50
10439	7746	100
8992	9030	200

Bezeichnet man mit R den constanten Widerstand der Säule, so muſs man für den ersten Versuch haben:

$$R : 25 = 13127 : 4965 \ldots (a)$$

Jeder dieser vier Versuche kann also zur Berechnung von R in Millimetern des Platindrahts dienen. Man findet:

$$\begin{aligned} R &= 66{,}1 \\ &= 89{,}2 \\ &= 134{,}7 \\ &= 199{,}2 \end{aligned}$$

Der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist so ungeheuer, daſs, wenn man die Genauigkeit der Versuche des Hrn. Favre nicht bezweifeln will, man genöthigt ist, das Joule'sche Gesetz für falsch zu halten.

7. Wir haben schon bemerkt, daſs dieſs wirklich der Fall ist. In der Smee'schen Säule findet eine locale Wärme-Erzeugung proportional der Strom-Intensität statt, die für eine selbe Quantität von chemischer Action eine constante Gröſse ist. Die Zahlen in der ersten Columne der Tafel drücken aus die Summe der Wärme, die vermöge des Joule'schen Gesetzes und der an der Oberfläche des platinirten Kupfers entwickelten localen Wärme erzeugt ist.

Erst nach Abzug dieser letzten Wärmemenge, welche wir mit x bezeichnen wollen, erhält man die Werthe, für welche man die Proportion (a) aufstellen kann. Man hat also für den ersten Versuch

$$R : 25 = 13157 - x : 4965$$

Berechnet man die vier so zu bildenden Gleichungen mit zwei Unbekannten, so findet man für den wahrscheinlichsten Werth von x und R

$$x = 7589$$
$$R = \quad 32,3$$

Mit diesen beiden Werthen kann man die Zahlen der ersten Columne der folgenden Tafel construiren. Man findet sonach:

Beobachtung.	Rechnung.	Unterschied.
13127	13523	— 396
11690	11788	— 98
10439	10188	+ 251
8992	9048	— 56

8. In der Abhandlung des Hrn. Favre findet man eine andere Reihe von Versuchen, gemacht mit derselben Säule, aber mit einem Platindraht, dessen Durchmesser 0,175^{mm} war. Reducirt man die Längen des Platindrahts, welche bei den beiden ersten Versuchen 50^{mm}, und bei dem dritten 100^{mm} betrugen, auf die eines Drahtes von 0,265^{mm} Durchmesser, so erhält man folgende Tafel:

Wärme-Einheiten entwickelt in der Säule	dem Platindraht	Länge des Drahts.
9955	8127	115
10101	8072	115
8381	9685	230

Berechnen wir die Zahlen der ersten Columne, wie vorhin, mit den aus der Reihe gezogenen Werthen $x = 7589$ und $R = 32,3$, so erhalten wir:

Beobachtung.	Rechnung.	Unterschied.
9955	9883	+ 72
10101	9883	+ 218
8381	8987	— 606

Man sieht, die beiden ersten Versuche genügen noch ziemlich gut der Rechnung, während der dritte sich von ihr mehr entfernt als es der unvermeidliche Beobachtungsfehler zuläfst. Die beobachtete Verschiebung der Quecksilbersäule des Calorimeters betrug 10 Millim.; der Unterschied von 606 Wärme-Einheiten entspricht folglich einer Verschiebung von 0,7 Millim., einer zu grofsen Gröfse, um für einen Beobachtungsfehler gelten zu können. Man darf indefs nicht vergessen, dafs wir in unserer Rechnung vorausgesetzt haben, dafs die Gröfse x constant sey, während sie für Ströme, die in ihrer Intensität eine gewisse Gränze nicht erreichen, veränderlich ist. Die elektromotorische Kraft der Smee'schen Säule wächst in dem Maafse als die Ströme schwächer werden, und folglich nimmt die Gröfse x zugleich mit den Intensitäten ab. Bei dem dritten Versuch der zweiten Reihe war der Strom schwächer als bei irgend einem anderen, und die Abweichung der Rechnung von der Beobachtung scheint zu beweisen, dafs bei diesem Versuch die Intensität des Stromes nicht den erforderlichen Werth erreicht habe, damit die elektromotorische Kraft der Säule constant sey. Man sieht nämlich, dafs die im Calorimeter aufgefangene Wärmemenge schwächer war als die, welche die Rechnung anzeigt.

9. Die Versuche des Hrn. Favre gestatten, die elektromotorische Kraft der Smee'schen Säule in elektrothermischen Einheiten zu berechnen. Für die Wärme, die aus der Bildung eines Aequivalentes schwefelsauren Zinkoxyds ($H=1$) entspringt, hat Hr. Favre 18137 Wärme-Einheiten erhalten. Man braucht nur diese Zahl zu multipliciren mit dem elektrochemischen Aequivalent des Wasserstoffs in Grammen, um das elektrochemische Aequivalent der in der Smee'schen Säule stattfindenden chemischen Actionen zu erhalten. Man findet sonach:

$$A = 0{,}01889.$$

Für das elektrothermische Aequivalent der localen Wärme-Erzeugung, welche für das Grm. Wasserstoff 7589 Wärme-Einheiten ist, erhält man ebenso

$$\varphi = 0{,}00791.$$

Die elektromotorische Kraft ist $A - \varphi$, man findet also:

$$\varepsilon = 0{,}001098.$$

10. Wir wollen nun die Genauigkeit dieser Zahl mittelst Versuche prüfen, bei welchen sich die elektromotorische Kraft auf eine andere Weise berechnen läfst. Diese Versuche finden sich beschrieben in der Abhandlung des Hrn. Joule, in welcher dieser geschickte Experimentator zuerst das nach ihm benannte Gesetz der Wärme-Erregung aufgestellt hat. Im zweiten Capitel dieser Abhandlung (*Phil. Mag.* 1841, *Vol. XIX, p.* 265) untersucht Hr. Joule die Wärme-Erregung in der Flüssigkeit der Säule, und der erste Versuch, den er beschreibt, bezieht sich ebenfalls auf eine Smee'sche Säule. Hr. Joule beschreibt seine Versuche in allem Detail, so dafs man aus seiner Abhandlung die zur Berechnung der elektromotorischen Kraft erforderlichen Data ziehen kann.

11. Es kann seltsam erscheinen, dafs Hr. Joule sein Gesetz aus einem Versuch erweisen konnte, bei welchem, wie wir oben bemerkt haben, sein Gesetz mangelhaft ist. Untersucht man indefs die Rechnung des Hrn. Joule, so erkennt man bald, dafs diese Anomalie ihm entgehen mufste. Mit Hrn. Faraday nimmt er nämlich an, dafs die Verbindung von Zinkoxyd mit Säure nicht zur Erzeugung der Elektricität beitrage und zu einer localen Wärme-Erregung Anlafs gebe. Man mufs also, nach Hrn. Joule, von der Wärme, welche in dem die Smee'sche Kette enthaltenden Calorimeter aufgefangen worden, die Wärme abziehen, welche aus dieser chemischen Action entspringt. Seitdem hat man erkannt, dafs die Meinung des Hrn. Faraday irrig ist und dafs die Verbindung des Oxyds des positiven Metalls mit der Säure die Elektricität der Säule so gut wie die Bildung des Oxyds erzeugt. Hr. Joule hat also eine fehlerhafte Berichtigung angebracht; allein da er eine andere Berichtigung, die in denselben Sinn fällt, nicht in Rechnung zog, so ist es nur der Unterschied dieser beiden Be-

richtigungen, welcher den Einklang der Beobachtungen und der Rechnung trüben konnte.

12. Hr. Joule fand, dafs ein Strom von der Intensität 1,88 seiner Einheiten beim Durchgang durch eine Kupferspirale, deren Widerstand er zur Einheit nahm, in dieser während eine Stunde eine Wärmemenge erzeugte, welche die Temperatur von zwei Pfund (*avoir du poids*) Wasser um 7°,56 F. zu erhöhen vermag. Die Intensitäts-Einheit des Hrn. Joule zerlegt stündlich 9 Grm. Wasser. Da die Strom-Einheit des Hrn. Weber sekundlich 0,009376 Millim. Wasser zerlegt, und ein Gran englisch = 64,799 Mllgrm. ist, so ist die Joule'sche Strom-Einheit gleich 17,278 Weber'schen Einheiten. Zur Berechnung des Widerstandes der Joule'schen Spirale in elektrothermischen Einheiten erwäge man, dafs der Strom 1,88 stündlich 3810,17 Wärme-Einheiten in der Spirale erzeugt. Dividirt man diese Zahl durch die Dauer des Versuchs, ausgedrückt in Sekunden, und durch das Quadrat der Intensität, ausgedrückt in Weber'schen Einheiten, so erhält man für die Wärmemenge, welche sekundlich von der durch die Spirale gehenden Strom-Einheit erzeugt wird:

$$r = 0{,}001003 \text{ Wärme-Einheiten } (1^{gr};\ 1^{\circ}\text{ C.})$$

Diese Zahl drückt den Widerstand der Spirale in elektrothermischen Einheiten aus.

Endlich erhält man die elektromotorische Kraft der Smee'schen Säule mittelst folgender Angaben. Als die Säule, deren Widerstand 0,299 war, durch einen Leiter vom Widerstande 0,060 geschlossen worden, war die Intensität des Stromes 1,84. Man hat also nach der Ohm'schen Formel

$$1{,}84 \times 17{,}278 = \frac{E}{0{,}859 . r}$$

woraus

$$E = 11{,}41 . r$$

Ein anderer Versuch führt zur Gleichung

$$1{,}714 \times 17{,}278 = \frac{E}{0{,}371 . r}$$

woraus

$$E = 10{,}98 \, . \, r$$

Man hat also im Mittel:

$$E = 11{,}20 \, . \, r$$

oder wenn man den vorhin gefundenen Werth von r substituirt:

$$E = 0.01123.$$

Dieser Werth stimmt beinahe mit 0,01098 überein, dem aus den Versuchen des Hrn. Favre berechneten.

Der Werth des Hrn. Joule giebt für φ

0,0076

oder für das Grm. Wasserstoff:

$$x = 7353$$

was nicht viel abweicht von 7589, der aus den Versuchen des Hrn. Joule berechneten Zahl.

13. In einer späteren Abhandlung hat Hr. Favre selber die Abweichung bei der Wärme-Erzeugung in der Smee'schen Säule bemerkt und er schreibt die Ursache derselben einem Widerstande bei der Elektrolyse zu. Obgleich Hr. Favre sich über die Natur dieses Widerstandes nicht weiter ausläſst und folglich die Erklärung ziemlich vague ist, so scheint mir doch die Benennung Widerstand sehr unpassend zu seyn, nicht allein weil sie schon von anderen Physikern in einem anderen Sinne gebraucht worden ist, sondern auch weil der Widerstand eines Leiters zu einer Wärme-Erzeugung proportional dem Quadrat der Intensität Anlaſs giebt, während die vom Widerstande der Elektrolyse herrührende Wärme einfach dieser Intensität proportional seyn würde.

14. Bemerkt zu werden verdient, daſs spätere Versuche des Hrn. Favre als die angeführten einen geringern Werth für x ergeben. Hr. Favre fand für das Gramm Wasserstoff 3500 Wärme-Einheiten d. h. weniger als die Hälfte des Werthes, der aus den früheren Versuchen hervorgeht. Nur in dem Fall, daſs die Flüssigkeit der Säule mit schwefelsaurem Zinkoxyd beladen war, erhielt er Werthe, die zwischen 4152 und 7352 schwankten. Obwohl es nicht

unwahrscheinlich ist, dafs das von Hrn. Favre zuletzt in der Smee'schen Säule angewandte platinirte Platin einen anderen Werth für x ergiebt, als das platinirte Kupfer oder Silber, welches bei den so eben berechneten Versuchen der HH. Favre und Joule gebraucht wurde, so bin ich doch mehr geneigt, diesen Unterschied einer anderen Ursache zuzuschreiben. Der Anblick der Tafel des Hrn. Favre zeigt nämlich, dafs alle von ihm erhaltenen Werthe sich mit der Intensität des Stromes ziemlich regelmäfsig verändern, und daraus mufs man schliefsen, dafs die zur Constanz von x erforderliche Intensitätsgränze noch nicht erreicht wurde. Nur die Versuche mit dem schwefelsauren Zinkoxyd machen eine Ausnahme, allein es kann seyn, dafs dieses Salz zum Theil zersetzt wurde, und in diesem Fall mufste das Zink, welches die platinirte Elektrode stellenweis überzog, den Werth von x beträchtlich vergröfsern.

15. Schliefsen wir aus dem Vorhergehenden, dafs man sich bei Versuchen über die Wärmewirkungen der Säule beträchtlichen Fehlern aussetzt, wenn man sich einer Smee'schen oder überhaupt irgend einer der gasentwickelnden Säulen bedient. Besonders ist es die Unbeständigkeit der localen Wärme-Erzeugung bei schwachen Intensitäten, welche bei diesen Versuchen eine grofse Genauigkeit fast unmöglich macht. Man würde diese Schwierigkeiten vermeiden, wenn man die Daniell'sche Säule anwendet, denn deren elektromotorische Kraft ist constant und gleich dem elektrothermischen Aequivalent der chemischen Reactionen.

16. Diese Bemerkungen gelten auch für die Messungen der elektromotorischen Kräfte und die daraus zu ziehenden Schlüsse. Es ist unumgänglich, den Mangel an Proportionalität der elektromotorischen Kräfte und elektrothermischen Aequivalente in Rechnung zu ziehen. Wir wollen zuletzt noch untersuchen, was der Effect davon seyn kann, indem wir die Versuche der HH. Troost und Marié-Davy [1]) analysiren, die sich bemüht haben, die aus der Verbindung von Säuren und Alkalien hervorgehende Wärme zu be-

1) *Ann. de chim. et de phys.* 1858 *Août.*

stimmen, dadurch, dafs sie die elektromotorische Kraft von Säulen mafsen, in welchen diese Verbindungen theilnehmen an der Erzeugung des Stromes.

17. Nachdem sie die elektromotorische Kraft einer Smee'schen Säule auf 21530 ihrer Einheiten festgesetzt, mafsen diese Physiker die verschiedenen Säulen aus Zink und platinirtem Platin, in welchen das erstere Metall in eine Lösung von Alkali, das letztere in eine mit Wasser verdünnte Säure getaucht war. Nach den Untersuchungen der HH. Favre und Silbermann erzeugen die chemischen Actionen der Smee'schen Säule pro Aequivalent ($H = 1$ Grm.) 18457 Wärme-Einheiten. Demgemäfs betrachten die HH. Troost und Marié-Davy den Quotienten $\frac{18457}{21530}$ oder 0,857 als constanten Coëfficienten, mit welchem man die beobachtete elektromotorische Kraft einer anderen Säule zu multipliciren habe, um das Wärme-Aequivalent der darin stattfindenden chemischen Actionen zu erhalten. Nun ist die Smee'sche Säule, wie wir eben ersehen, eine von denen, deren elektromotorische Kraft nicht proportional ist dieser Wärmemenge. Ihre Formel ist nicht

$$(Zn . O) + (Zn O . SO_3) - (H . O),$$

wie es die HH. Troost und Marié-Davy annehmen, sondern

$$(Zn . O) + (Zn O . SO_3) - (H . O) - \varphi,$$

und es ist nicht die Zahl 18457, sondern eine viel kleinere $18457 - \varphi$, welche man durch 21530 dividiren mufs, um den constanten Coëfficienten zu erhalten.

Multiplicirt man ebenso mit

$$\frac{18457 - \varphi}{21530}$$

die beobachtete elektromotorische Kraft einer Säule z. B. aus Zink, Kali-Platin, Schwefelsäure, so erhält man nicht das Wärme-Aequivalent

$$(Zn . O) + (ZnO . KO) - (H . O) + (KO . SO_3) = a,$$

sondern

$$a - \varphi.$$

Man sieht also, dafs, da A die beobachtete elektromotorische Kraft ist, die HH. Troost und Marié-Davy gesetzt haben:

$$A \cdot \frac{18456}{21530} = a$$

statt

$$A \frac{18456 - \varphi}{21530} + \varphi = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die Differenz dieser beiden Werthe ist

$$\varphi \left\{ 1 - \frac{A}{21530} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Berichtigung, die man an den von den HH. Troost und Marié-Davy beobachteten Wärme-Aequivalenten anbringen mufs, wird also negativ seyn für alle Säulen, deren elektromotorische Kraft gröfser ist als die einer Smee'-schen Säule, wie es bei allen ihren Versuchen der Fall ist, und sie wird verschieden seyn für die Säulen, die nicht dieselbe elektromotorische Kraft haben.

18. Die HH. Troost und Marié-Davy haben gröfsere Fehler vermieden, indem sie eine Zinkplatte statt einer Platinplatte in Kalilösung anwandten. Der Sauerstoff nämlich, indem er sich an einer Platinplatte entwickelt, veranlafst gleichfalls einen Verlust an elektromotorischer Kraft, unabhängig von dem, welcher aus den chemischen Zersetzungen entspringt. Dieser Verlust ist in einer Kalilösung gröfser als in einer Säure. Da er sich endlich nicht in einer Smee'-schen Säule zeigt, so würde der daraus entspringende Fehler beträchtlich geworden seyn. Die HH. Troost und Marié-Davy scheinen nämlich gefunden zu haben, dafs eine Platinplatte, als positive Elektrode angewandt, die nach ihrer Methode berechneten Resultate gänzlich stört. Sie berichten, dafs der im freien Zustand sich entwickelnde Sauerstoff zu secundären Actionen Anlafs gebe, die schwer zu berechnen seyen.

Wendet man eine Zinkplatte als positive Elektrode an, so vermeidet man nicht nur diese Fehler, sondern auch diejenigen, welche aus der Entwicklung des Wasserstoffs

hervorgehen, können zum grofsen Theil verdeckt werden. Der Werth des Gliedes (ZnO.KO) der oben angegebenen Formel ist nämlich unbekannt, weil kein Physiker ihn durch calorimetrische Versuche bestimmt hat. Die Formel der von den HH. Troost und Marié-Davy untersuchten Säulen enthält folglich zwei Unbekannte, nämlich (ZnO.KO) und das Wärme-Aequivalent der Verbindung von Säure und Alkali. Um sie zu berechnen, haben diese Physiker in ihren Formeln für die letztere Unbekannte den von HH. Favre und Silbermann erhaltenen Werth substituirt, und den Werth von (ZnO.KO) gesucht, der dann den Gleichungen genügt. Mit dem Mittel aus diesen Werthen, welche somit jeder Versuch liefert, haben sie ihre Rechnung wieder aufgenommen, um den der zweiten Unbekannten festzusetzen. Klar ist, dafs durch diesen Procefs ein constanter Fehler für alle Beobachtungen in dem Werthe von (ZnO.KO) versteckt ist. Wie aus der Formel (5) hervorgeht, variirt indefs der begangene Fehler mit dem Werthe der elektromotorischen Kraft. Der mittlere Werth von ZnO.KO versteckt also nur den mittleren Werth der Rechnung. So z. B. haben die HH. Troost und Marié-Davy für die Säulen Zink, Kali-Platin, Schwefelsäure und Zink, Kali-Platin, Ameisensäure, welche die letzten in der Reihe, der mit Kali gemachten Versuche sind, die elektromotorischen Kräfte

32613
29950

erhalten. Mittelst der Formel erhält man als Berichtigung des Wärme-Aequivalents

$$0{,}516\,\varphi \text{ für die erste}$$
$$0{,}391\,\varphi \text{ für die zweite.}$$

Der Werth von ZnO.KO schliefst also einen Fehler von etwa $0{,}453\,\varphi$ ein. Allein es ist klar, dafs das durch den ersten Versuch gefundene Wärme-Aequivalent ($KO.SO_3$) um die Gröfse

$$(0{,}516 - 0{,}453)\,\varphi$$

zu klein, und das aus der zweiten Reaction um dieselbe Gröfse zu grofs seyn wird.

Die von den HH. Troost und Marié-Davy erhaltenen Zahlen sind daher nichts anders als die der HH. Favre und Silbermann behaftet mit den möglichen Fehlern der galvanischen Messungen und denen, welche die falsche Annahme, dafs die elektromotorische Kraft der untersuchten Säulen dem Wärme-Aequivalent der chemischen Reactionen proportional sey, mit sich führt.

VI. *Ueber die Verdichtung von Gasen und Dämpfen auf der Oberfläche fester Körper;* *von G. Quincke.*

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dafs poröse Körper, wie Kohle oder Platinschwamm, Gasarten verschlucken, und ich werde in Folgendem versuchen eine Uebersicht der bis jetzt in dieser Beziehung bekannten Thatsachen zu geben.

Die Erscheinungen, die auf dieser Adhäsion von Gasarten an der Oberfläche fester Körper beruhen, sind jedoch so mannigfaltiger Art, dafs ich der Uebersicht wegen erst versuchen will, eine Erklärung derselben zu geben, und dann zeigen werde, in wie weit die Thatsachen mit dieser Erklärung übereinstimmen.

Poisson [1]) hat zuerst in seiner Theorie der Capillarität gezeigt, dafs eine Flüssigkeit in der Nähe ihrer Oberfläche eine andere Dichtigkeit haben mufs, als im Innern. Man wird nun annehmen müssen, dafs an der Gränze einer Flüssigkeit und eines festen Körpers die Flüssigkeit dieselbe Dichtigkeit wie dieser hat, da ja ihre Theilchen leichter

1) *Nouvelle théorie de l'action capillaire.*

verschiebbar sind als die des ersteren und die Dichtigkeit sich nicht sprungweise ändern wird. Die Art und Weise, wie die Dichtigkeit nach dem Innern der Flüssigkeit hin sich ändert, wird von der Natur derselben abhängen, und im Allgemeinen wird diese Aenderung sehr schnell vor sich gehen, ja man wird annehmen können, daſs meist schon in unmerklicher Entfernung von der mathematischen Gränze des festen Körpers und der Flüssigkeit die letztere dieselbe Dichtigkeit wie im Innern hat.

Es ist nun wohl die einfachste Annahme, daſs je gröſser der Unterschied der Dichtigkeit des festen Körpers und der Flüssigkeit ist, daſs desto schneller die Dichtigkeit nach dem Innern der Flüssigkeit hin abnehmen wird, unter der Voraussetzung, daſs die Dichtigkeit des festen Körpers gröſser ist, als die der Flüssigkeit, wie es ja bei Gasarten und festen Körpern immer der Fall seyn wird.

Wenn also ein fester Körper, ich will sagen ein Platinblech, in einer Gasart, etwa Kohlensäure, sich befindet, so wird die Kohlensäure unmittelbar an der Oberfläche dieselbe Dichtigkeit haben müssen, wie das Platin: das Platin wird Kohlensäure auf seiner Oberfläche condensiren, es wird eine Kohlensäure-Atmosphäre haben, deren Dicke unbekannt ist, wenn man die Dicke von der mathematischen Gränze der Oberfläche des festen Körpers bis zu der Stelle rechnet, wo die Kohlensäure wieder ihre gewöhnliche Dichtigkeit hat. Je dichter der feste Körper ist, desto dicker wird die Gasatmosphäre seyn, desto mehr Gas wird die Einheit der Oberfläche absorbiren. Je gröſser die Oberfläche des festen Körpers ist, desto gröſser wird auch die absorbirte Gasmenge seyn.

Die Kraft mit der die Gastheilchen an dem festen Körper adhäriren, rührt nun von Molecularkräften her, mit welchen die Molecüle des Gases von denen des festen Körpers angezogen werden, und wie man bei allen Kräften die Anziehung oder Abstoſsung proportional der wirkenden Masse setzt, so wird man es auch hier thun müssen. Nun wirken aber nur die Molecüle des festen Körpers in

unmittelbarer Nähe der Oberfläche, und da bei dem dichteren Körper mehr Masse in der Nähe der Oberfläche concentrirt ist, wird also auch bei diesem die Anziehung gröfser seyn, wird mehr Gas verdichtet werden.

Es wird also eine Verdichtung der Gasarten an der Oberfläche fester Körper stattfinden, die proportional mit der Oberfläche und mit der Dichtigkeit derselben zunimmt, wenn die Function der Entfernung, welche das Anziehungsgesetz der Molecüle der Gasart und des festen Körpers ausdrückt, dieselbe ist.

Hat die Oberfläche eines festen Körpers die Wahl zwischen mehreren Gasarten, so wird im allgemeinen die dichtere Gasart eher absorbirt werden. Geht eine Gasart leichter in den dichteren, tropfbar flüssigen Zustand über, ist sie leichter condensirbar wie eine andere, so wird auch hier die Natur die geringste Arbeit, wie überall, vorziehen und die geringste Dichtigkeitsänderung bewirken. Es werden daher die Dämpfe tropfbar flüssiger Körper leichter absorbirt werden, als Gase, und Gasarten, die leicht zu condensiren sind, wie z. B. die schweflige Säure ebenso eher absorbirt werden, wie die permanenten Gase.

Steht ein Gas unter gröfserem Drucke, so wird mehr davon absorbirt werden, als wenn es unter geringerem Drucke steht.

Sehen wir jetzt, wie diefs mit der Erfahrung übereinstimmt. Die ausgedehntesten und genauesten Versuche über die Absorption von Gasarten durch feste Körper sind noch immer die, welche Theodor von Saussure [1]) im Jahre 1812 veröffentlichte. Derselbe fand, dafs geglühte Kohle, die unter Quecksilber abgelöscht wurde, also unter Abschlufs der atmosphärischen Luft erkaltete, besonders geeignet war, Gasarten zu absorbiren. Durch Erhitzen und Erkaltenlassen unter Abschlufs der Luft werden also die Gasarten und Dämpfe, die die Kohle auf ihrer Oberfläche condensirt hat, entfernt.

1) Gilb. Ann. Bd. 47, 1814, S. 113 bis 183.

Damit stimmen auch die Versuche von Degen [1]) und Faraday [2]) über Benetzbarkeit fester Körper überein. Wenn nämlich ein fester Körper Luft auf seiner Oberfläche absorbirt hat, und man bringt einen Wassertropfen herauf, so wird dieser als Kugelsegment auf demselben liegen bleiben, weil die Anziehung der condensirten Lufttheilchen nicht die Cohäsion des Wassers überwiegt. Ist jedoch diese Luftschicht auf irgend eine Weise entfernt worden, so breitet sich der Wassertropfen auf der Oberfläche aus, der Körper wird benetzt. Ist die absorbirte Luftschicht so gering, dafs der Wassertropfen sie absorbiren kann, so wird er sich auf dem festen Körper ausbreiten und ihn benetzen. Bei Metalloberflächen, die auf der Einheit der Oberfläche mehr Gas condensirt haben, als z. B. Glas, wird deshalb ein Wassertropfen auch immer eher Kugelgestalt annehmen, als auf Glas, welches leichter benetzbar ist. Der Tropfen bildet nach Waidele [3]) ein um so flacheres Kugelsegment, je gröfser der Absorptionscoëfficient des Wassers für das Gas ist, mit welchem die Oberfläche des festen Körpers bedeckt ist.

So fand Degen, dafs unter Wasser frisch gebildete Oberflächen, mit denen also die Luft gar nicht in Berührung gekommen war, immer benetzt wurden; z. B. Schlacken, unter Wasser zerschlagen, wurden stets benetzt.

Derselbe fand ferner, dafs Uhrgläser, Platten von Platin und Silber, durch Erhitzen die Eigenschaft erlangten, benetzt zu werden. Noch sicherer, aber umständlicher ist Faraday's Verfahren, die Luftschicht zu entfernen, indem dieser die Oberfläche mit geschmolzenem Kali und concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, mit Wasser diese Stoffe entfernt, und nun die Körper noch glüht.

Es sind diese Erscheinungen in vollem Einklange mit meiner Erklärung, indem durch Erwärmen die Dichtigkeit

1) Pogg. Ann. Bd. 38, 1836, S. 449.

2) *Experim. research.* 588. 633.

3) Pogg. Ann. Bd. 59, 1843, S. 255.

des absorbirten Gases geringer wird, und also weniger Gas, für die Beobachtung scheinbar gar nichts, adhärirt.

Saussure fand auch, daſs Kohle, welche Gase absorbirt hatte, unter der Glocke der Luftpumpe dieselben abgab, indem jetzt nicht durch Wärme, sondern durch das Auspumpen der Luft die Dichtigkeit verringert wurde. Kohle, die unter der Glocke der Luftpumpe von ihrer Gasatmosphäre befreit worden war, absorbirte später weniger Gas, als wenn man die Vertreibung durch Erhitzen bewerkstelligt hatte, so daſs also Erwärmen ein besseres Mittel ist, die Gasatmosphäre zu entfernen.

Es kann dieser Umstand übrigens auch daher kommen, daſs die Kohle Wasser auf ihrer Oberfläche condensirt hatte, da, wie oben gezeigt wurde, Wasser als tropfbar flüssiger Körper mit gröſserer Kraft, als Luftarten an der Oberfläche des festen Körpers adhärirt, was auch die Versuche von Saussure bestätigen. Durch Erwärmen geht dieſs Wasser leichter in Dampf, in den gasförmigen Zustand über, als wenn es bei niedriger Temperatur unter der Glocke der Luftpumpe verdampft, und ist also auch auf ersterem Wege leichter aus der Kohle zu entfernen. Feuchte Kohle absorbirt aber, wie aus Saussure's Versuchen folgt, weniger Gas als trockne. Ich werde auf diesen Umstand noch weiter unten zurückkommen.

Degen fand sogar, daſs Platin und Glas, die nicht benetzbar waren, nachdem sie 48^h unter der Glocke der Luftpumpe bei 1''' Druck gelegen hatten, nicht benetzbar geworden waren, also ihre Gasatmosphäre noch zum groſsen Theile behalten hatten. Ebendieſs fand statt, wenn das Platin in Wasser lag, welches unter der Glocke der Luftpumpe einige Zeit hindurch im Kochen erhalten wurde. Es rührt dieſs wohl davon her, daſs das Wasser einen, wenn auch geringen, Druck auf die vom Platin absorbirte Gasmenge ausübte, wie denn nach allen Versuchen die Gasatmosphäre leichter durch Erwärmen, als durch Kochen von Flüssigkeiten entfernt zu werden scheint. Die Temperaturerhöhung ist auſserdem auch nicht so groſs, welche

die Elasticität des absorbirten Gases vermehrt; so wurde bei Saussure's Versuchen bei 100° noch nicht alles Gas, das Buchsbaumkohle absorbirt hatte, ausgetrieben. Wir werden später noch andere Mittel kennen lernen, die Oberfläche fester Körper von ihrer Gasatmosphäre zu befreien.

Saussure brachte nun die Körper, nachdem sie durch Glühen, oder unter der Luftpumpe von den absorbirten Gasen befreit waren, in ein gemessenes Volumen eines Gases, das über Quecksilber aufgefangen war, und beobachtete die Volumenveränderung. Es ergab sich, dafs verschiedene Stoffe verschiedene Gasmengen bei nahe demselben Druck und derselben Temperatur absorbirten. Es hängt diefs gröfstentheils von der absorbirenden Oberfläche der Körper ab, die ja nicht zu bestimmen ist. Am meisten absorbirte Buchsbaumkohle, deren enge Poren bei demselben äufseren Volumen die gröfste Oberfläche darbieten. So absorbirten 1 Volumen Buchsbaumkohle und 1 Volumen Meerschaum von Valecas folgende Gasvolumina bei p Druck, und t° C.

	Kohle	Meerschaum
Ammoniak	90^{vol}	15
Chlorwasserstoff	85	
Schweflige Säure	65	
Schwefelwasserstoff	55	11,7
Stickoxydul	40	3,75
Kohlensäure	35	5,26
Elayl	35	3,7
Kohlenoxyd	9,42	1,17
Sauerstoff	9,25	1,49
Stickstoff	7,5	1,60
Wasserstoff	1,75	0,44
	$p = 724^{mm}$	$p = 730^{mm}$
	$t = 11^{\circ} - 13^{\circ}$ C.	$t = 15^{\circ}$ C.

Die Absorption war in 24^{h} bis 36^{h} beendet, mit Ausnahme des Sauerstoffs, bei welchem die Absorption durch Kohle mehrere Jahre dauert, indem der Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt und diese zurückgehalten wurde. Obwohl die Gase denselben Druck haben, so werden doch

verschiedene Mengen von ihnen absorbirt, und diese Mengen wachsen nicht mit dem specifischen Gewichte der Gase. Man sieht, die leichter condensirbaren Gasarten wie Ammoniak, schweflige Säure u. s. w. wurden leichter, als die permanenten Gase absorbirt, und es giebt diefs einigermafsen einen Anhaltspunkt für die Leichtigkeit, mit welcher eine Gasart in den tropfbar flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Wenn nun aber auch im Allgemeinen für die verschiedenen festen Körper, deren Saussure noch mehrere untersucht hat, die absorbirten Gasmengen dieselbe Reihenfolge, wie bei der Kohle befolgen, so finden doch Unterschiede statt, deren Grund in der Natur des Gases und des festen Körpers wird gesucht werden müssen. Es kann hier leicht, wie beim Sauerstoff und der Kohle, wo die Verbindung freilich langsam vor sich geht, die chemische Affinität wirksam und die Anziehungsfunction der Molecüle eine andere werden, was die Absorptionsverhältnisse bedeutend ändert, und wahrscheinlich wird der Absorptionscoëfficient (die von der Einheit der Oberfläche bei der Einheit des Druckes absorbirte Gasmenge) für jede bestimmte Gasart und jeden festen Körper besonders bestimmt werden müssen, da wir über die Molecularkräfte, von denen die Absorption herrührt, ja gar nichts wissen können. Möglich ist es freilich auch, dafs die von Saussure erhaltenen Zahlen eine Correction erfahren, wenn mit den neueren Hülfsmitteln der Wissenschaft diese Versuche wiederholt werden, zumal die Temperatur ganz unberücksichtigt geblieben ist. Die Versuche von Bunsen haben ja ganz ähnliche Verhältnisse für die Absorption der Gasarten durch Flüssigkeiten aufgewiesen, und die Saussure'schen Zahlen ebenfalls modificirt.

Bei feuchter Kohle ist ein Theil der Oberfläche mit einer Wasserschicht bedeckt, ja ein Theil der Poren wird mit Wasser erfüllt seyn, so dafs die absorbirende Oberfläche wesentlich verringert wird und an manchen Stellen eine geringere Dichtigkeit, wie vorher hat [1]). Die von

1) Spec. Gew. der Holzkohle nach Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. I, S. 536, = 1,57.

dem kleinen Wasservolumen absorbirten Gasmengen kommen so gut wie gar nicht in Betracht, und es wird also die absorbirte Gasmenge bei feuchter Kohle geringer seyn, wie bei trockener: so absorbirt nach Saussure ein Volumen Buchsbaumkohle

	trocken	feucht.
Kohlensäure	33^{vol}	17^{vol}
Stickstoff	7,5	6,5
Sauerstoff	9,25	3,25
Wasserstoff	1	0,35

Trockene Buchsbaumkohle, die in 24^h 35^{vol} Kohlensäure absorbirt hatte, gab befeuchtet in 14 Tagen wieder 20^{vol} Kohlensäure ab.

Dadurch erklärt sich auch, dafs während trockene Kohle Jahre hindurch langsam Sauerstoff absorbirt und die gebildete Kohlensäure zurückbehält, bei nasser Kohle 15^{vol} Sauerstoff in 10 Monaten absorbirt wurden, und 14 Monate später war $\frac{1}{3}$ des rückständigen Gasvolumens, in welchem sich die Kohle über Quecksilber befand, in Kohlensäure verwandelt.

Saussure brachte ferner luftfreie Kohle in die Torricellische Leere eines 2^{cm} weiten Barometers, und liefs dann nach und nach Kohlensäure zutreten. Er fand alsdann, dafs von einem Volumen trockene Buchsbaumkohle absorbirt wurden bei 18°,5 C. und dem Druck p

p	Kohlensäure.
$734,3^{mm}$	$34,5^{vol}$
403,8	27,4
260,6	24,5

Reducirt man diese Volumina auf Atmosphärendruck, so verhalten sich die absorbirten Volumina, wie die Cubikwurzeln aus der Dichtigkeit des Gases. August [1]) schliefst daraus, dafs diese Relation das Gesetz wäre, nach welchem die absorbirten Gasmengen vom Druck abhingen; doch ist diefs wohl Zufall, denn bei anderen festen Körpern, wie

1) Fischer's Lehrbuch der mechanischen Naturlehre, neu bearbeitet von August, 1837 Bd. I, S. 394.

Meerschaum, mit welchem Saussure ebenfalls Absorptionsversuche bei verschiedenem Druck anstellte, findet diese Relation nicht statt.

Saussure liefs Gasarten von sehr verschiedenen festen Stoffen, auch organischen Gebilden, absorbiren, so von Klebschiefer, Holzasbest, Bergkork, Hydrophan, Quarz von Vauvert, Schwimm-Quarz von St. Ouen, calcinirtem Gyps, mineralischem Lerchenschwamm ($\dot{C}a\ \ddot{C}$), verschiedenen Holzarten, Leinen, Wolle und Seide. Da aber nicht angegeben ist, wie diese Körper getrocknet waren, da ferner die Gröfse der absorbirenden Oberfläche unbekannt ist, so kann aus den angegebenen Zahlen natürlich auch kein Gesetz gefunden werden. Nur das ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs anorganische Stoffe mehr Stickstoff als Wasserstoff, organische mehr Wasserstoff als Stickstoff unter sonst gleichen Verhältnissen absorbiren, dafs also die chemische Affinität hier mitzuwirken scheint.

Es ergab sich ferner, dafs 1^{vol} Buchsbaumkohle, die in festem Zustande $7{,}25^{vol}$ atmosphärische Luft absorbirt hatte, zu einem feinen Pulver zerrieben und in ein Glasrohr zwischen Gaze gebracht, so dafs sie dasselbe Volumen wie früher einnahm, jetzt nur noch das dreifache ihres Volumens an atmosphärischer Luft absorbirte. Ich halte diesen Versuch jedoch nicht für beweisend, da während des Pulverisirens die Kohle Wasser aus der Luft angezogen haben wird, und dafs feuchte Kohle weniger Gas absorbirt, als trockene, hat Saussure selbst bewiesen.

Saussure liefs nun auch Gasgemenge von festen Körpern absorbiren, und zwar waren die angewandten Gase Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Er fand, dafs die Gegenwart eines Gases das Absorptionsvermögen des festen Körpers für ein anderes Gas erhöhte, ohne dafs beide eine wahrzunehmende Verbindung eingegangen wären. So absorbirte z. B. 1^{vol} Kohle bei Atmosphärendruck und $11°$ C. $0{,}75^{vol}$ Wasserstoff und $7{,}5^{vol}$ Sauerstoff aus einem Gasgemenge, das aus 1^{vol} Wasserstoff

und 12,95^{vol} Sauerstoff bestand. Nimmt man an, dafs jedes Gas, wie es bei Flüssigkeiten der Fall ist, proportional dem partiaren Druck, unter welchem es steht, absorbirt worden wäre, und proportional dem durch frühere Versuche gefundenen Absorptionscoëfficienten, so würde diese Kohle nur 0,125^{vol} Wasserstoff und 8,586^{vol} Sauerstoff, also bedeutend weniger, absorbirt haben.

Wurde Kohle, die ein bestimmtes Gas absorbirt hatte, in ein anderes gebracht, so gab sie von dem absorbirten Gase ab, und absorbirte von dem anderen. Jedoch standen die absorbirten Gasmengen in keiner gesetzmäfsigen Beziehung zu einander, so dafs die Verhältnisse sehr complicirt zu seyn scheinen, complicirter, wie bei Flüssigkeiten. Das Volumen des Gases welches durch ein anderes ausgetrieben wird, variirt nach Verschiedenheit des Verhältnisses, in welchem beide Gasarten in dem nicht absorbirten Ueberreste vorhanden sind. Die Ausscheidung ist desto vollständiger, in je gröfserem Ueberschusse das Gas genommen wird, welches dieselbe bewirken soll, jedoch kommt man in verschlossenen Gefäfsen nie dahin, ein früher verschlucktes Gas durch ein anderes völlig auszutreiben; immer bleibt eine kleine Menge in der Kohle zurück. Es liegt diefs wohl mit darin, dafs die absorbirte Gasmenge ein gröfseres specifisches Gewicht hat und also schwerer diffundirt.

Da bei einer Verdichtung von Gasarten, wie das pneumatische Feuerzeug zeigt, Wärme frei wird, so wird auch bei der Absorption von Gasarten durch feste Körper, welche mit Verdichtung verbunden ist, Wärme frei werden, wie diefs auch Saussure beobachtet hat, indem ein an die absorbirende Kohle gelegtes Thermometer um 14° C. stieg, als die Kohle Kohlensäure absorbirte. Saussure hat auch bei dem Austreiben von Kohlensäure aus Kohle mit der Luftpumpe ein Fallen des Thermometers um 4° C. beobachtet, doch möchte diefs wohl eher einer Ausdehnung der Thermometerkugel zugeschrieben werden müssen, da das Gas zu langsam aus den Poren entweicht, als dafs die

dabei entwickelte Kälte für das Thermometer merkbar werden sollte.

Aus diesen Versuchen folgt also, dafs alle festen Körper, sobald sie eine gehörig grofse Oberfläche besitzen, eine merkliche Menge Gas absorbiren, die mit der Elasticität des Gases abnimmt, und von der Natur des Gases und des festen Körpers abhängt. Im Allgemeinen werden aber die leichter condensirbaren Gase in gröfserer Menge absorbirt, und die Dämpfe tropfbar flüssiger Körper immer eher, als Gasarten.

Man könnte aus diesen Versuchen nun schliefsen, dafs die oben ausgesprochene Ansicht, die absorbirte Gasmenge nähme mit der Dichtigkeit des festen Körpers zu, falsch wäre, zumal durch Versuche von Degen bekannt ist, dafs die von 8^{gr} Platinschwamm in 2 Tagen absorbirte trockene Luft kaum 1^{mgr} wog, also noch nicht 1 CC. betrug, während doch nach Saussure 1^{vol} Kohle, deren spec. Gewicht so bedeutend geringer ist, 7^{vol} absorbirte. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dafs die Oberfläche der Kohle sehr bedeutend gröfser ist, als die des Platinschwammes, denn beim Verkohlen der organischen Substanz wird nicht nur die Oberfläche der kleinen Canäle blofsgelegt, sondern es werden sogar die entweichenden Zersetzungsproducte aufserdem noch neue Canäle schaffen. Hat Kohle wenig Oberfläche, z. B. ist sie aus Kork gebrannt, oder durch Verkohlen von Oel erhalten, so absorbirt sie nach Saussure's Versuchen ebenfalls ganz unmerklich Gas.

Dazu kommt, dafs zu dem Absorptionsvermögen der Kohle wesentlich die Salze beitragen, welche in derselben enthalten sind und ein gröfseres specifisches Gewicht haben. So hat z. B. Stenhouse [1]) gezeigt, dafs die Kohle durch Zusatz von Thonerde bedeutend an Entfärbungsvermögen gewinnt, und dafs besonders die Thierkohle wegen des grofsen Gehalts an phosphorsaurer Kalkerde entfärbend wirkt. Sind es hier nun auch tropfbarflüssige Körper und suspendirte feste Theilchen, die an der Oberfläche der

1) Liebig Ann. Bd. CI, S. 243.

Kohle haften bleiben, so beruhen die Vorgänge doch auf ganz ähnlichen Molecularkräften, wie die bei der Absorption von Gasarten durch Kohle.

Im Allgemeinen ist auch die von der Einheit der Oberfläche, etwa einem Quadratcentim., absorbirte Gasmenge sehr gering, so dafs die Oberfläche von viel gröfserem Einflufs als die Natur der Substanz des festen Körpers ist. Die genauesten Versuche, die hierüber Aufklärung geben, rühren von Magnus [1]) her, welcher für die Ausdehnung der schwefligen Säure zwischen 0° und 100° die Zahlen

0,3822 0,3896

fand, je nachdem der Raum, welcher das Gas enthielt, eine kleine oder grofse Oberfläche hatte. Es war durch Glasstäbe, welche in das die schweflige Säure enthaltende Gefäfs gebracht worden waren, die Oberfläche vergröfsert worden, so dafs für dasselbe Quantum Luft die Oberfläche in dem einen zu der in dem anderen Falle sich wie 1 : 36 verhielt.

Nimmt man die Verdichtung der schwefligen Säure bei 100° auf der Oberfläche des Glases = 0 an, so folgte für die Einheit der glatten Glasoberfläche bei 0° eine Verdichtung um 0,0008 der kubischen Einheit. Da aber bei 100° die Verdichtung nicht 0 ist, so würde sich in Wirklichkeit diese Zahl noch etwas gröfser ergeben. 7gr Platinschwamm statt der Glasstäbe, deren Oberfläche beiläufig 196704 □Millim. betrug, in die Glasröhre gebracht, bewirkten eine etwas stärkere Verdichtung, und es hatte der Platinschwamm etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens an schwefliger Säure bei 0° absorbirt. Da nun Buchsbaumkohle 65vol schweflige Säure nach Saussure absorbirt, so würde, wenn die Einheit der Oberfläche des Glases und der Kohle dieselbe Gasmenge condensirte, und 4gr Platinschwamm 1 CC. Raum einnehmen, daraus für 1 CC. Buchsbaumkohle eine Oberfläche von über 22 Millionen □Millim. folgen; und diese Zahl würde noch gröfser werden, wenn die Verdichtung

1) Pogg. Ann. 1853 Bd. 89, S. 604.

der schwefligen Säure proportional der Dichtigkeit des festen Körpers stattfindet.

Ein □cm Glasoberfläche würde darnach etwa 0,00000296 CC. schweflige Säure bei 0° und 0m,76 Druck absorbiren.

Uebrigens folgt aus diesen Versuchen von Magnus, dafs auf die Bestimmung der Ausdehnung der Gase durch die Temperatur diese Condensation nicht fehlerhaft eingewirkt hat.

Es soll jedoch gar nicht geläugnet werden, dafs unter Umständen bei verschiedenen Stoffen der specifisch leichtere Körper mehr Gas absorbirt bei sonst gleichen Verhältnissen, weil ja, wie schon oben bemerkt wurde, die chemische Verwandtschaft mit ins Spiel kommen kann. Fällt diese aber fort, so absorbirt der dichtere Körper mehr Gas.

So beobachtete Biewend [1]) in Clausthal, dafs 2 Kügelchen aus reinem Golde, die vor dem Löthrohre geschmolzen waren und $\frac{1}{2}$ bis 1mm Durchmesser hatten, an einander haften blieben, wenn man eines davon mit der Pincette hoch hob, und dafs ein kurzer Stofs mit der Hand nöthig war, um sie zu trennen. Bei Silber war diefs nicht wahrnehmbar, wohl aber zeigten noch Legirungen von Gold und Silber von 50 Proc. Goldgehalt und darüber dasselbe Verhalten. Durch längeres Liegen an der Luft verlor sich diese Eigenschaft an einander zu haften.

Es rührte diefs davon her, dafs das Gold mit reiner Oberfläche sehr stark den Wasserdampf aus der Luft condensirte, dieser natürlich tropfbar flüssig wurde, und nun die beiden Goldkügelchen, wie 2 nasse Quecksilbertropfen an einander hafteten. Bei Metallen von geringerem specifischen Gewichte, wie Silber, wurde nicht genug Wasser condensirt, als dafs die Kugeln dadurch noch an einander gehaftet hätten. Wenn aber durch längeres Liegen an der Luft der Wasserdampf durch Diffusion theilweise verdrängt war, wenn die Goldkügelchen eine Luftatmosphäre hatten, so war die condensirte Wassermenge sehr gering und außer-

1) Diese Ann. Bd. 56, S. 164.

dem zerrifs die Luftschicht, mit welcher das Wasser an dem Metall haftete, sehr leicht, so dafs die Kügelchen sich nicht mehr gegenseitig trugen.

Wie verschieden sich Metalle mit reiner Oberfläche und solche, die eine Atmosphäre von Gas verdichtet haben, bei der Absorption des Wasserdampfes und der Dämpfe überhaupt verhalten, geht aus den Versuchen von Waidele [1]) hervor, die dieser zur Erklärung der Moser'schen Bilder anstellte. Moser [2]) hat nämlich gefunden, dafs wenn man irgend einen geschnittenen Stein, einen Metallstempel oder sonst einen beliebigen Körper auf eine Platte legt, die aus irgend-welchem Stoffe bestehen kann, und man entfernt nachher den heraufgelegten Körper, so wird auf der Unterlage nach einiger Zeit durch Einwirkung von Dämpfen, die sich an den verschiedenen Stellen der Unterlage verschieden condensiren, ein Bild des geschnittenen Steines, des Stempels u. s. w. sichtbar.

Waidele hat nun gezeigt, dafs diese Bilder von einer Aenderung der Gasatmosphäre der Körper herrührten. Er entfernte die von einer Silberplatte absorbirte Luftatmosphäre dadurch, dafs er sie mit frisch geglühtem Tripel polirte, also mit einem Körper von sehr grofser Oberfläche zusammenbrachte, der deshalb, obwohl er geringeres specifisches Gewicht als das Silber hatte, die Luftschicht absorbirte und fortnahm. Wurde die Platte mit Tripel, der längere Zeit an trockener Luft gelegen hatte, in Berührung gebracht, so wurde ihr dadurch, wenn sie rein war, d. h. keine Gasatmosphäre hatte, noch eine solche zugeführt, denn ein Körper absorbirt, wie wir aus Saussure's Versuchen gesehen haben, um so mehr, je gröfsere Dichtigkeit das Gas hat, mit dem er zusammengebracht wird. Es wird dann auch eine längere Zeit vergehen, bis er durch Liegen an verdünnter Luft die Atmosphäre wieder verloren hat.

Eine reine, mit frisch geglühtem Tripel geputzte Silberplatte zeigte beim Behauchen eine blaue Farbe des con-

1) Pogg. Ann. 1843 Bd. 59, S. 255.

2) Pogg. Ann. Bd. 56, S. 177 und Bd. 57, S. 1.

densirten Wassers, eine solche, deren Oberfläche eine Gasschicht absorbirt hatte, dagegen eine bräunliche Färbung. Ob diese Farbe auf der verschiedenen Reflexion des Lichts an der Gränze von Wasser und Gasschicht und an der Gränze von Wasser und Silber beruht, oder ob die verschiedene Dicke der condensirten Wasserschicht, wie bei den Farben dünner Blättchen, die verschiedenartige Färbung hervorruft, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist es ein Mittel zu unterscheiden ob eine Silberplatte mit frisch geglühtem Tripel oder solchem polirt worden, der längere Zeit an der Luft gelegen hat.

Eine blaue Färbung des condensirten Wasserdampfes zeigende Silberplatte zeigt nach einigen Stunden schon eine ins bräunliche spielende Färbung.

Bestäubt man eine reine Silberplatte, worunter ich jetzt immer eine solche verstehen will, die blaue Färbung des condensirten Wasserdampfes zeigt, mit frisch geglühtem Tripel, und kehrt diesen mit reiner Baumwolle ab, so zeigt sie blaue Färbung, verfährt man mit an der Luft gelegenem Tripel ebenso, so zeigt sie braune Färbung.

Noch auffallender wird diefs, und die Silberplatte nimmt noch schneller eine Gasatmosphäre an, wenn man eine dichtere Gasatmosphäre mit ihr in Berührung bringt, also Körper anwendet, die, wie Kohle und fein vertheilte Metalle, in hohem Grade Absorptionsvermögen für Gase besitzen.

Waidele glühte Kohlenpulver in einem Platintiegel und liefs den Tiegel auf einer kalten Eisenplatte, um das Erkalten zu beschleunigen, erkalten. Dann wurde eine zweite Portion Kohlenpulver in einem Strome von Kohlensäure erkalten gelassen, und eine Daguerre'sche Platte (also eine mit Silber plattirte Kupferplatte) zur Hälfte mit der ersten, zur Hälfte mit der anderen Portion Kohlenpulver bestäubt. Wurde nun nach 1 oder 2 Minuten mit reiner Baumwolle das Kohlenpulver abgekehrt, so zeigte die erste Hälfte blaue, die zweite braune Färbung beim Behauchen. Ebenso ververhält es sich, wenn man das Kohlenpulver mit einer Atmosphäre von Ammoniak statt Kohlensäure versieht.

Bringt man eine, auf diese Weise zur Hälfte mit einer Gasatmosphäre versehene Daguerre'sche Platte in Quecksilberdampf, so condensirt sich das Quecksilber nur auf der Seite, wo das frisch geglühte Kohlenpulver lag, wo also die Quecksilberdämpfe nicht erst die Gasschicht zu durchbrechen haben oder durch dieselbe diffundiren müssen.

Versieht man eine Platte auf die angegebene Weise mit einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Ammoniak, legt dann eine kleine flache Scheibe frisch geglühter Buchsbaumkohle darauf, entfernt diese nach ein paar Sekunden und behaucht die Platte, so zeigt sich an der Stelle, wo sie mit der Kohle in Berührung war, blaue Färbung, an den übrigen Stellen bräunliche Färbung des condensirten Wasserdampfes.

Versieht man eine Platte mit einer Atmosphäre von Wasserstoff und führt ein Stück Platinschwamm unter leichter Berührung über die Platte, so zeigt die Bahn beim Behauchen blaue Färbung auf braunem Grunde, ebenso, wie sich Quecksilberdämpfe vorzugsweise auf der Bahn condensiren.

Es ist das in voller Uebereinstimmung mit Versuchen von Degen, bei denen die Benetzbarkeit der Platten als Kriterium einer absorbirten Gasschicht dienen kann. Dieser fand, dafs benetzbaren, also mit keiner Gasatmosphäre behafteten, Körpern durch Reiben mit Leinewand, Papier u. s. w. die Benetzbarkeit genommen wurde, indem jetzt die Körper mit einer auf der grofsen Oberfläche der organischen Substanz condensirten Gasschicht zusammenkamen, und so eine Atmosphäre absorbirten, die die Benetzbarkeit verhinderte.

Durch Erwärmen, Putzen mit einer Bürste und Alkohol läfst sich ein Stahlstempel von den absorbirten Gasen befreien, und durch Liegen an der Luft, oder in Kohlenpulver kann er mit einer Gasatmosphäre versehen werden. Wird ein mit Kohlensäure überzogener Stahlstempel zehn Minuten auf eine reine Silberplatte gesetzt, und man läfst auf diese dann Quecksilberdämpfe wirken, so schlagen sich die Dämpfe nur an den Stellen nieder, die den Stempel nicht berührten.

Setzt man einen reinen Stempel auf eine mit einer Gasatmosphäre versehene Platte, so wird sich nach einiger Zeit das Quecksilber an den Berührungsstellen stärker condensiren.

Ein reiner Stempel auf eine reine Platte gesetzt, giebt so gut, wie kein Bild, d. h. die Quecksilberdämpfe werden gleichmäfsig condensirt. Dasselbe findet statt, wenn ein mit Kohlensäure bekleideter Stempel auf eine mit Kohlensäure bekleidete Silberplatte gelegt wird.

Man kann mit Quecksilber deshalb die Unterschiede besser zeigen, wie mit Wasser, weil letzteres leichter verdampft, während das Quecksilber an dem Silber haftet und ferner, weil der dichtere Quecksilberdampf schwerer als der leichtere Wasserdampf mit der Gasatmosphäre diffundirt.

Waidele legte ferner einen mit einer Kohlensäure-Atmosphäre versehenen Stempel nach einander auf sechs frisch präparirte Platten; auf die ersten beiden 30 Minuten, auf die dritte und vierte 1 Stunde, und auf die fünfte und sechste 2 Stunden. Nach dem Abnehmen des Stempels wurden die Platten immer sofort den Quecksilberdämpfen ausgesetzt, und es zeigten dann die ersten drei Platten mit abnehmender Schärfe ein Bild des Stempels, die vierte Platte beim Behauchen nur eine schwache Spur, die fünfte und sechste gar nichts.

Es ist wohl keine Frage, dafs auf diese Weise sich alle Moser'schen Bilder erklären lassen, die dieser nach der Berührung der verschiedenartigsten Stoffe auf ganz heterogenen Körpern hervorbrachte. Wenn Moser bei seinen Bildern keine Gesetzmäfsigkeit gefunden hat, so kann das gar nicht verwundern, da er ja die Gasatmosphäre diesen Körpern nicht absichtlich mittheilte, sondern dieselben benutzte, wie er sie gerade fand. Das geht aber aus Moser's Versuchen hervor, dafs die verschiedenartigsten Stoffe, Metalle, Steine, organische Gebilde, kurz alle Körper die Eigenschaft haben, Gasarten zu absorbiren, und dafs die absorbirte Gasschicht sogar eine gewisse Dicke haben mufs, da die Bilder noch entstehen, wenn der Stempel und die

Platte sich nicht berühren, sondern durch zwei an der Seite untergelegte Glimmerblättchen in gewissem Abstand von einander gehalten werden.

Die Dicke der absorbirten Gasschicht braucht aber nicht so dick, wie die Glimmerblättchen zu seyn, denn es werden natürlich die Gasatmosphären an den Stellen schneller diffundiren, wo der Weg, den sie zurückzulegen haben, der kürzere ist. Es kann das auf die Schärfe der Bilder von Einfluſs seyn, jedoch fehlen darüber genauere Angaben.

Versieht man eine Platte mit einer an verschiedenen Stellen verschiedenen Gasatmosphäre, indem man ein Moser'sches Bild darauf erzeugt, so kann man, wie Fizeau [1]) gezeigt hat, durch Auflegen dieser Platte auf eine zweite das Bild auch auf dieser erzeugen, was also ebenfalls durch verschiedene Condensation der Dämpfe auf Stellen mit verschiedener Gasatmosphäre leicht erklärt werden kann, indem auch Körper mit verhältniſsmäſsig kleiner Oberfläche die absorbirten Gasatmosphären übertragen.

Ein anderer Beweis, daſs dem Silber durch Poliren mit frisch geglühtem Tripel seine Gasatmosphäre genommen wird, liegt darin, daſs ein Wassertropfen, der über solche Platte hingeführt wird, desto leichter darauf zerflieſst, je reiner dieselbe ist, während er über eine andere Silberplatte, welche ihre Gasatmosphäre noch hat, wie über eine fettige Fläche hingleitet.

Führt man einen an einem Glasstabe hängenden Wassertropfen über eine an der Luft gelegene Daguerre'sche Platte, die also mit einer Gasatmosphäre versehen ist, so findet ein Austausch der Atmosphären statt; der Wassertropfen theilt der Platte an den Berührungsstellen Wasserdampf mit, so wie die Atmosphäre der Platte zum groſsen Theile von dem Wassertropfen absorbirt wird, und dadurch entsteht eine Veränderung in der Condensirung der Dämpfe.

Behaucht man also eine Silberplatte, über welche ein Wassertropfen auf diese Weise hingeführt worden ist, so

1) Pogg. Ann. Bd. 58, S. 594.

entsteht, wie Moser gezeigt hat, ein Bild dieser Züge. Ein ganz analoger Versuch ist der von Waidele mit dem Platinschwamme, welcher Wasserstoff absorbirt hatte.

Moser hat ferner gezeigt, dafs, wenn man auf eine Platte, z. B. von Metall, haucht und der Hauch an einigen Stellen durch heraufgelegtes Papier abgehalten wird, sich dann bei darauf folgendem Behauchen der Wasserdampf anders an den einmal als an den zweimal vom Hauche getroffenen Stellen niederschlägt.

Diese Versuche gelingen aber nach Waidele niemals so vollkommen auf einer nach der Martin'schen Methode gereinigten Daguerre'schen Platte, als auf einer solchen, welche noch eine Gasatmosphäre besitzt. Martin putzt nämlich die Platten mit Weingeist, destillirtem Wasser, präparirten Schaafknochen und einem weichen Rehleder, das zuvor in Schwefeläther gereinigt worden, durch welches Verfahren also die Gasatmosphäre entfernt wird.

Wie nun bei den Versuchen von Saussure Wasserdampf eine grofse Quantität Gas von der absorbirenden Oberfläche der Kohle entfernt, so werden auch hier die Stellen, welche der Hauch trifft, weniger Gas absorbirt haben als die andern, und dann schlägt sich der Wasserdampf auf den Stellen mit verschiedener Gasatmosphäre verschieden nieder. Setzt man statt des zweiten Anhauchens die Platte Wasserdämpfen von sehr geringer Spannkraft längere Zeit hindurch aus, so wird die Wirkung des ersten Anhauchens nach und nach ausgeglichen, und man kann dann durch den stärksten Hauch keine Spur eines Bildes hervorbringen. Wie Wasserdampf wirkt auch Quecksilberdampf.

Die Atmosphäre absorbirter Gase setzt der Einwirkung der Joddämpfe, wenn man eine Daguerre'sche Platte jodirt, ein Hindernifs entgegen, denn der mit einer solchen versehene Theil der Platte überzieht sich weniger als der andere mit Jodsilber. Die Empfindlichkeit des Jodsilbers gegen das Licht, wenn man eine jodirte Platte in die *camera obscura* bringt, wird bei gleicher Färbung der Platte

durch die Atmosphäre absorbirter Gase bedingt. Waidele präparirte drei Platten gleich sorgfältig, die erste wurde mit einer Atmosphäre von Kohlensäure, die zweite mit einer solchen von Wasserstoff versehen, die dritte Platte rein gelassen, alle drei bis zu einer gleichmäfsigen goldgelben Farbe jodirt, und bei gleichmäfsiger Beleuchtung nach einander der Wirkung des Lichtes in der *camera obscura* ausgesetzt. Wenn dann z. B. 10 Minuten zur Erzeugung eines kräftigen Bildes für die reine Platte hinreichen, so sind bei der mit Wasserstoff versehenen Platte blofs 5′, bei der mit Kohlensäure versehenen 20′ nöthig.

Es kann diese Thatsache nicht befremden, da durch die neuesten Untersuchungen von Bunsen und Roscoe[1]) gezeigt worden ist, wie sehr die chemische Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff durch die Gegenwart von fast unmerklichen Spuren fremder Stoffe modificirt wird, und wie ein gewisser Gehalt an Sauerstoff die Wirkung verstärkt, ein geringerer oder gröfserer Gehalt desselben Gases die Wirkung schwächt.

Dieselbe Eigenschaft wie der Wasserstoff, die Zersetzbarkeit des Jodsilbers zu erhöhen, haben ja auch, wie Moser gezeigt hat, fette Oele, Aetherdampf und dergl., so dafs die Gasarten ein analoges Verhalten mit diesen Stoffen zeigen.

Durch die chemische Wirkung des Lichtes in der *camera obscura* scheint metallisches Silber in fein vertheiltem Zustande ausgeschieden zu werden, welches also die Eigenschaft, Gase und Dämpfe zu absorbiren in hohem Grade besitzt. Je reiner nun eine Daguerre'sche Platte präparirt ist, desto kräftiger kann, nachdem dieselbe in der *camera obscura* gewesen ist, der Quecksilberdampf auf sie einwirken, ohne der Schönheit des Bildes zu schaden, da dann die Wirkung des Quecksilberdampfes nicht durch die Gasatmosphäre modificirt wird, durch die er sonst diffundiren mufs, und die nicht so scharf begränzt ist, wie die Stellen, wo das Jodsilber zersetzt ist.

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 43.

Daguerre [1]) führt ferner an, dafs Wasserdampf von jodirten Platten schwerer, als von reinem Silber condensirt wird, und bei Moser's Versuchen erschienen auf einer jodirten Platte, auf welcher eine gravirte Messingplatte, eine Silberplatte und ein geschnittener Stein gestanden hatten, in der Sonne die Bilder der metallischen Körper zuerst. Es spricht diefs also ebenfalls dafür, dafs dichtere Körper mehr Gas absorbiren.

Die sogenannten Wärmebilder, die auch Moser zuerst gefunden hat, rühren nicht allein von der Absorption der Gasarten durch die Oberfläche fester Körper her, sondern auch von der verschiedenen Fähigkeit der angewandten Stoffe, die Wärme zu leiten, so dafs ich dieselben hier übergehe.

Eine andere Art und Weise die Absorption von Gasarten durch feste Körper sichtbar zu machen, besteht darin, dafs man Flüssigkeiten in Gefäfsen sieden läfst, die mit der Luft längere Zeit in Berührung waren. War der Boden des Gefäfses theilweise mit Luft, theilweise mit der Flüssigkeit längere Zeit in Berührung, so werden zuerst Luftblasen an den Stellen der Gefäfswand entweichen, die mit der Luft in Berührung waren, und dann werden sich auch die Dampfblasen vorzugsweise an diesen Stellen der Gefäfswand bilden. War keine Stelle der Gefäfswand mit der Luft in Berührung, hat die Absorption der Flüssigkeit alle von der Gefäfswand absorbirte Luft entfernt, so stöfst die kochende Flüssigkeit, wie man zu sagen pflegt, die Dampfbildung geht schwieriger von statten, und die Temperatur steigt über den normalen Siedepunkt der Flüssigkeit. Durch Hineinwerfen von Körpern mit grofser Oberfläche, welche Luft auf ihrer Oberfläche condensirt haben, kann diefs Stofsen verringert werden. Warum die Gegenwart von Luft auf der Oberfläche fester Körper, die die Gefäfswände berühren oder bilden, die Dampfbildung erleichtert, mag hier unerörtert bleiben. Die Thatsache ge-

1) *Compt. rend. XVI, p.* 588.

nügt und läfst auf die von festen Körpern absorbirten Gasmengen schliefsen.

Wir besitzen von Marcet [1]) eine gröfsere Arbeit über diesen Gegenstand, und daraus geht hervor, dafs Wasser in Metallgefäfsen weniger stöfst und bei niedrigerer Temperatur kocht, als in Glasgefäfsen, so dafs also erstere mehr Luft auf ihrer Oberfläche condensirt haben. Durch Vergröfsern der Oberfläche, z. B. Hineinwerfen von Pulver, wird die Temperatur des Wassers erniedrigt, und zwar waren Eisenfeilspähne wirksamer als Glaspulver.

Wurde der Glaskolben, in welchem das Kochen geschah, bis 300° oder 400° erwärmt, oder mit heifser concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Kalilauge behandelt, und diese Substanzen dann mit destillirtem Wasser durch Ausspülen entfernt, so war das Stofsen besonders heftig, und die Temperatur des kochenden Wassers besonders hoch, sie stieg bis 104° und darüber. Durch Einschütten von Eisenfeilicht sank die Temperatur wieder auf 100°.

Man sieht also, dafs die Operationen, welche die an der Gefäfswand adhärirende Luftschicht entfernen, das Stofsen vermehren und die Siedetemperatur erhöhen.

War die Oberfläche des Glasgefäfses rauh, so betrug die Siedetemperatur des Wassers manchmal 100°; bei Glasgefäfsen mit glatter Oberfläche niemals weniger als 101°, weil dann die von der Glasoberfläche absorbirte Luftschicht geringer war.

Marcet führt auch an, dafs in Gefäfsen, deren Wandung mit Gummilack oder geschmolzenen Schwefelblumen überzogen gewesen, das Sieden leicht und bei niedriger Temperatur, öfter ein wenig unter 100°, von statten gegangen wäre. Es kann bei dem Schmelzen leicht eine Oxydation des Gummilacks oder des Schwefels stattgefunden haben, wodurch die gasförmigen Zersetzungsproducte sich dann auf der Oberfläche der festen Körper angesammelt, und so das Sieden erleichtert haben.

1) Pogg. Ann. Bd. 57, S. 218.

Andere Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol, zeigten ein ganz analoges Verhalten beim Kochen, wie das Wasser, so dafs also die Leichtigkeit, mit der sich an der Oberfläche fester Körper Dampfblasen bilden, ebenfalls auf die Menge absorbirten Gases schliefsen läfst, und das Gesetz bestätigt, dafs die absorbirte Gasmenge mit der Oberfläche und der Dichtigkeit der festen Körper zunimmt.

Auf dem Vermögen, Gase an der Oberfläche zu verdichten und dadurch eine Temperaturerhöhung hervorzubringen, beruht nun ferner die Eigenschaft des Platins Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser zu verbinden. Es geschieht diefs um so leichter, je reiner die Oberfläche des Platins ist, wie Faraday gezeigt hat, indem dann die Gasarten Sauerstoff und Wasserstoff mit dem Platin in Berührung kommen, also die gröfste Verdichtung erleiden. Ist die verdichtete Menge Knallgas und folglich die entwickelte Wärmemenge grofs genug, so pflanzt sich die Entzündung durch die ganze Gasmasse fort, das Knallgas explodirt.

Nach Gmelin [1]) bewirken die Metalle in folgender Reihenfolge am leichtesten die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur: Iridium, Platin, Palladium, Gold wenig, Silber noch weniger, Kobalt und Nickel bei 300°, Kupfer und Eisen erst bei der Siedetemperatur des Quecksilbers, so dafs mit Ausnahme des Palladiums [2]) die Metalle mit grofsem specifischen Gewichte wieder die stärkere Wirkung, die gröfsere Verdichtung bewirken.

Platinschwamm hat die Fähigkeit das Knallgas zu entzünden, desto mehr, je poröser er ist; durch Glühen, wodurch er zusammensintert, büfst er an dieser Fähigkeit ein, und verliert sie schneller in feuchter als in trockner Luft, weil Wasserdampf leichter absorbirt wird, als Gasarten.

1) Gmelin, Handbuch der Chemie I, S. 506.

2) Spec. Gewicht von Pt = 21,5, Pa = 11, Au = 19,3, Ag = 10,47 Co = 7,812, Ni = 8,279, Cu = 8,88 — 7,79; Fe = 7,79 — 7,207. Ir = 18,6, natürliches Ir = 23,46.

Durch Glühen erhält er die verlorene Eigenschaft wieder, indem dadurch die absorbirten Gase entfernt werden.

Durch die Verdichtung der Gase und die damit verbundene Wärmeentwicklung erklärt sich ferner die von Magnus [1]) beobachtete Eigenschaft fein vertheilter Metalle wie Kobalt, Nickel und Eisen sich an der Luft zu entzünden. Je geringer die Temperatur bei der Reduction der Oxyde durch Wasserstoff ist, desto gröfser ist die Oberfläche der metallischen Pulver, desto leichter entzünden sie sich. Werden sie in eine Atmosphäre von Kohlensäure gebracht, so geht die Entzündlichkeit verloren, weil dann die Metalle eine gröfsere Gasmenge von der Kohlensäure, als von dem specifisch leichteren Wasserstoff absorbiren, und die erstere nicht so leicht, wie der letztere mit der atmosphärischen Luft diffundiren kann. Natürlich ist die leichte Oxydirbarkeit des Metalles dabei auch von Einflufs, so dafs fein vertheiltes Kupfer sich nicht entzündet, sondern sich nur allmählig an der Luft oxydirt.

Eine andere Art und Weise als die bisher erwähnten, die an festen Körpern adhärirende Luftschicht zu entfernen, giebt die Elektricität an die Hand. Faraday hat gezeigt, dafs Platinplatten, denen die Fähigkeit fehlt, Knallgas zu entzünden, nicht blofs durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und destillirtem Wasser dieselbe erhalten, sondern auch dadurch, dafs man sie längere Zeit als Elektroden in einem Voltameter benutzt, also längere Zeit Elektricität durch sie hindurchfliefsen läfst.

Bei Körpern, die die Elektricität schlecht leiten und bei Isolatoren mufs man Elektricität von gröfserer Spannung anwenden, um die adhärirende Luftschicht zu entfernen. So hat Riefs [1]) gezeigt, dafs ein Glimmerblatt mit frischer Spaltungsfläche den Wasserdampf zusammenhängend condensirt, und benetzbar ist, während ein altes Glimmerblatt, welches Luft auf seiner Oberfläche verdichtet hat, im Hauche matt beschlägt. Ein frisches Glimmerblatt isolirt deshalb auch

1) Pogg. Ann. Bd. III, S. 81.

2) Riefs, Lehre von der Reibungselektricität Bd. II, S. 219.

schlecht, weil es mit großer Begierde Wasserdampf aus der Luft anzieht und die dadurch entstehende Wasserschicht die Elektricität ableitet. Nach wenigen Stunden ist aber dasselbe schon mit einer Luftschicht bekleidet, der Wasserdampf schlägt sich in einzelnen Tröpfchen nieder, die Benetzbarkeit ist verloren gegangen, und die Elektricität wird von der Oberfläche weniger gut geleitet.

Läfst man nun einen elektrischen Funken über ein altes Glimmerblatt schlagen, so zeigt sich die Bahn desselben beim Behauchen blank auf mattem Grunde, diese Stellen sind leitend geworden, und an ihnen hat also der elektrische Funken die Lufttheilchen losgerissen, ähnlich wie im Grofsen der Blitz die Luft in Bewegung setzt.

Auf mit Gold und Silber plattirten Kupferplatten und Pechflächen erschien die Funkenbahn ebenfalls blank auf mattem Grunde. Auf frisch gespaltenen Glimmerplatten erhält man kein Bild der Funkenbahn, oder ein mattes auf blankem Grunde. Es rührt diefs daher, dafs zuweilen der Funken Theilchen der Glimmerplatte losreifst, dann an diesen Stellen die Oberfläche rauh wird und so noch nach Jahren die Funkenbahn erkennbar bleibt.

Die von Karsten [1]) erfundenen Hauchbilder beruhen ebenfalls auf dem Losreifsen der absorbirten Gasschicht an den Stellen, wo die meiste Elektricität überging. Legt man nämlich auf eine zur Erde abgeleitete Metallplatte eine Glas- oder Glimmerplatte, und auf diese eine Münze oder einen geschnittenen Metallstempel, elektrisirt dann diese Münze und behaucht nach dem Entfernen derselben die Glas- und die Metallplatte, so sieht man auf beiden ein Bild der Münze. Nach Riefs [2]) giebt Platin leichter als Silber diese Hauchbilder, was wieder ein Beweis dafür ist, dafs jenes mehr Luft als dieses auf der Oberfläche verdichtet.

Auf Platin, dessen Gasschicht durch Glühen, concentrirte heifse Schwefelsäure und Wasser entfernt worden, entsteht kein elektrisches Hauchbild. Dafs das Hauchbild entsteht

1) Pogg. Ann. Bd. 57, S. 492 und Bd. 60, S. 1.
2) Riefs, Reibungselektricität Bd. II, S. 229.

und bestehen bleibt, wenn mit einer Flamme die isolirende Platte bestrichen und von Elektricität befreit worden ist, beweist, dafs die Verbrennungsproducte der Flamme es nicht afficiren, was mit der angegebenen Erklärung vollkommen übereinstimmt. Die Temperatur ist dabei nicht nachtheilig wegen der kurzen Zeit, welche die Flamme wirkt.

Wenn man auf einer Metallplatte, die ein Hauchbild zeigt, Metalle auf galvanischem Wege sich niederschlagen läfst, so wird sich auf den von der absorbirten Gasschicht am meisten befreiten Stellen vorzugsweise das Metall absetzen, weil hier wegen des geringeren Widerstandes die gröfsere Stromintensität herrscht. Man kann also durch dieses Mittel die Hauchbilder fixiren.

Ferner rühren die elektrischen Ströme, welche entstehen, wenn zwei homogene Metalle, von denen das eine benetzt, das andere trocken ist, in destillirtes Wasser getaucht werden, von der Luftschicht her, welche das trockene Metall auf seiner Oberfläche absorbirt hat. Aus den Beobachtungen von Schröder [1]) folgt, dafs diese Ströme sehr schnell verschwinden, da die Luftschicht bald von dem Wasser absorbirt wird, und dafs immer das trockene Metall gegen das benetzte sich positiv verhält, ähnlich, wie fast in der ganzen elektrischen Spannungsreihe der Metalle das specifisch leichtere Metall positiv gegen das specifisch schwerere ist.

Wenn man nun statt homogener Metalle zwei heterogene z. B. Platin und Eisen mit einander vergleicht, so kann man einmal das Platin und einmal das Eisen trocken lassen, und da zeigt sich dann, dafs die Wirkung auf die Multiplicatornadel gröfser im ersten Falle ist, wo das Platin später eingetaucht wird, weil dieses mehr Luft auf der Einheit der Oberfläche condensirt, der elektrische Strom also länger anhält. Ebenso verhält sich Kupfer gegen Platin, doch ist hier der Strom schwächer, so dafs also diefs wieder dafür

1) Pogg. Ann. Bd. 54, S. 57.

spricht, dafs das dichtere Metall eine gröfsere Luftmenge auf seiner Oberfläche verdichtet.

Schliefslich will ich noch darauf aufmerksam machen, wie die von Wiedemann [1]) entdeckte Erscheinung, dafs die Elektricität auf der Oberfläche der Krystalle sich in verschiedener Richtung verschieden fortpflanzt, mit meiner Ansicht von der Oberflächenänderung in Zusammenhang steht. Dieser beobachtete nämlich, dafs wenn man aus dem Knopf einer geladenen Leidener Flasche, deren äufsere Belegung ableitend berührt ist, in eine senkrecht auf einer horizontalen Krystallplatte befestigte Nähnadel Funken schlagen läfst, und die Krystallplatte war vorher mit Bärlappsamen bestreut worden, dafs dann dieser Staub um die Nadel herum entfernt wurde. Der von Staub freie Raum war eine Ellipse und zwar lag die grofse Axe der Ellipse bei optisch negativen Krystallen parallel der krystallographischen Hauptaxe, bei optisch positiven Krystallen (mit Ausnahme des Feldspaths) senkrecht darauf.

Bei optisch negativen oder repulsiven Krystallen ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des extraordinären Strahles nach der Undulationstheorie in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe am kleinsten, bei den optisch positiven oder attractiven Krystallen in dieser Richtung am gröfsten. Nimmt man nun an, dafs der Krystall in der Richtung der kleineren Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes die gröfsere Dichtigkeit hat, so würde die grofse Axe der von Wiedemann beobachteten Ellipse immer parallel mit der Richtung seyn, in welcher die Dichtigkeit im Krystall die gröfsere ist, und wenn nun der Krystall auch mehr Wasserdampf aus der Atmosphäre in dieser Richtung condensirt, so würde daraus einfach die bessere Leitungsfähigkeit der Oberfläche für Elektricität in dieser Richtung folgen.

Freilich zeigte eine mit Collodium bedeckte Gypsplatte dieselbe Erscheinung, jedoch hält Wiedemann selbst diefs nicht für einen strengen Beweis dafür, dafs die Wirkung

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 404 und Bd. 77, S. 534.

nicht in der Krystalloberfläche zu suchen sey. Nach meiner Erklärung liegt auch gar keine Schwierigkeit darin, anzunehmen, daſs das Collodium, welches ja flüssig war, in derselben Richtung wie der Krystall die gröſsere Dichtigkeit besitzt, und dann bleibt die Erklärung dieselbe.

Wenn nun auch manche Schlüsse, die ich aus der Erfahrung gezogen, zu kühn scheinen mögen, so hat diese Erklärung der Oberflächenveränderung doch den Vortheil, daſs sie das Gedächtniſs für so verschiedenartige Erscheinungen erleichtert, und ich glaube, daſs so manche Theorie keinen anderen Anspruch macht, obwohl sie allgemein gelehrt wird.

Berlin im April 1859.

VII. *Mittheilungen aus der Mineralien-Sammlung des Hrn. Dr. Krantz; von Dr. G. vom Rath.*

Ueber den Apatit aus dem Pfitsch-Thale in Tyrol.



Apatit.



Zircon.

Von Kobell beschrieb in den Münchener Gelehrten Anzeigen (Jahrgang 1845, S. 828 bis 829) die schönen Zircon-

Krystalle von den Rothen Wänden im Pfitsch-Thale. Mit denselben finden sich sehr kleine, zierliche Apatit Krystalle, welche wegen ihrer Flächen-Combination Interesse verdienen [1]).

Beide Mineralien sind in Begleitung von Chlorit, Granit, Diopsid, Rutil, Periklin in Drusen und auf Klüften eines an derbem Granat reichen Chloritschiefers aufgewachsen. Die meist nur eine, selten bis 2 Linien grofsen, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Linien dicken Apatit-Nadeln haften gewöhnlich mit einer Spitze, seltener mit der Säule auf ihrer Unterlage.

Es herrschen an diesen Krystallen eine reguläre, sechsseitige Säule *M*, und ein Dihexaëder *S*, dessen Flächen auf die Kanten der Säule gerade aufgesetzt sind. Den Endkanten-Winkel jenes Dihexaëders fand ich

131° 8′
» 14′
» 16′
im Mittel 131° 13′ [2]).

Daraus folgt, dafs diefs Dihexaëder das Zeichen

$$(a : \tfrac{1}{2}a : a : c),\ 2P2$$

erhält, wenn das Dihexaëder mit dem Endkanten-Winkel 142° 20′ das Zeichen

$$(a : a : c : \infty a),\ P$$

besitzt.

Demnach ist jene herrschende, sechsseitige Säule die erste:

$$(a : a : \infty a : \infty c),\ \infty P.$$

Ihre Kanten sind zuweilen sehr schmal abgestumpft durch die Flächen der zweiten sechsseitigen Säule *u*

$$(a : \tfrac{1}{2}a : a : \infty c),\ \infty P2.$$

1) Eine Bemerkung auf der Etiquette der betreffenden Stücke beweist, dafs Hr. Dauber zuerst jene Apatite wahrnahm.

2) Derselbe Winkel beträgt nach der von v. Kokscharow (Materialien zur Mineralogie Rufslands Bd. II, S. 73) mitgetheilten Tafel für den Apatit von Ehrenfriedersdorf und von den Smaragd-Gruben im Ural 131° 10′, für den Apatit von Jumilla 131° 13′, für den Apatit vom Laacher-See und von Achmatowsk 131° 17′.

Die Endecke des Dihexaëders ist durch die Geradendfläche

$$(c : \infty a : \infty a : \infty a), \ 0P$$

schwach abgestumpft.

Zuweilen zeigen die Krystalle keine andere Flächen als die angeführten. Meist aber treten hemiëdrische Didodecaëder-Flächen *m* (Dihexaëder dritter Ordnung) als Abstumpfungen der Kanten zwischen *S* und *M* hervor. Diese Flächen liegen theils links, theils rechts unter *S*. Ich fand die Neigung von *S*:*m* an rechts und an links hemiëdrischen Krystallen

165°	56′
165	52
165	57
166	0
im Mittel 165°	56′ [1]).

Das hemiëdrische Didodecaëder *m* erhält demnach die Formel

$$\tfrac{1}{2}\,(a : \tfrac{1}{3}\,a : \tfrac{1}{2}\,a : c), \ 3P\tfrac{3}{2}.$$

Die Flächen desselben sind mit einer feinen Streifung geziert, welche zur Kante $\frac{S}{m}$ parallel ist.

Bei mehreren Krystallen sieht man Didodecaëder-Flächen zugleich rechts und links unter *S* meist sehr verschieden ausgedehnt, zuweilen indefs auch völlig im Gleichgewichte. Man hätte nun wohl vermuthen können, dafs die rechten und linken Didodecaëder-Flächen, wo sie zusammen erscheinen, verschieden seyen: wie es ja auch in Betreff der Trapezflächen der Quarzes der Fall ist. So weit bisher bekannt, erscheint ein vollflächiges Didodecaëder nur beim Beryll.

An einem der Krystalle mit rechter und linker Trapezfläche war es möglich die Neigungen beider zu *S* zu messen. Die Resultate der Messungen weichen nur wenige Minuten

1) Nach v. Kokscharow's Tafel mifst derselbe Winkel bei dem Apatit von Ehrenfriedersdorf und von den Smaragd-Gruben im Ural 166° 3′, bei dem Apatit aus Inmilla 166° 3′, bei dem Apatit vom Laacher-See und von Achmatowsk 166° 2′.

von dem oben gezogenen Mittel ab. Es ist diefs, so viel ich weifs, die einzige Ausnahme von dem durch Haidinger aufgestellten Gesetze in Betreff des Vorkommens dieser Didodecaëder-Flächen beim Apatit, welches bekannt geworden ist. Unter diesen vollflächigen Krystallen war einer mit einer Säulenfläche aufgewachsen, daher an beiden Enden auskrystallisirt. Während an dem einen die 12 Didodecaëder-Flächen erscheinen, fehlen sie an dem anderen ganz.

Nur bei einem einzigen der untersuchten Krystalle fand ich eine Dihexaëder-Fläche erster Ordnung *y*, auf die Flächen der ersten sechsseitigen Säule gerade aufgesetzt. Da diese Fläche an der Combination der Säule *M* mit dem Dihexaëder *S* die dreiflächige Ecke *MSS* abstumpft, so bekommt sie unter der Voraussetzung, dafs sie einem der drei beim Apatit bekannten Dihexaëder angehöre, die Formel

$$(\tfrac{1}{2}a : \tfrac{1}{2}a : \infty a : c),\ \tfrac{1}{2}P.$$

Es ist diefs das spitzeste der drei Apatit-Dihexaëder. Die beschriebenen Krystalle sind durchsichtig und farblos. Ihre Flächen glänzend. Doch erschwert die zum Theil aufserordentliche Kleinheit der Endigungsflächen das Messen.

Die den Apatit begleitenden Zircon-Krystalle [1]) zeichnen sich durch ihre Wasserhelle und ihren Flächenreichthum aus. Für das Hauptoctaëder *o* $(a:a:c)$ *P* fand ich als Endkantenwinkel

$$123^\circ\ 18'$$

Damit zusammen treten beide quadratische Säulen auf: $l(a:a:\infty c)\ \infty P$, die Zirconsäule, und $S(a:\infty a:\infty c)\ \infty P \infty$, die Hyacinthsäule.

Die Kante zwischen dem Hauptoctaëder und der Säule *S* wird durch das Dioctaëder *x* mit glatten Flächen abgestumpft. Es beträgt die Neigung zwischen einer Octaëder-Fläche und einer Dioctaëder-Fläche (aus der Endkantenzone jener)

$$149^\circ\ 52'.$$

1) v. Kobell a. a. O. erwähnt an denselben folgende drei Formen: Das Hauptoctaëder, die Hyazinthsäule und das Dioctaëder *x*. Der Endkanten-Winkel des Hauptoctaëders beträgt nach ihm 123° 25'.

Demnach bekommt diefs Dioctaëder das Zeichen

$(a : \frac{1}{3} a : c)$, $3P3$.

Es ist das stumpfste und zugleich das am gewöhnlichsten beim Zircon auftretende.

Ein schärferes Octaëder *u* gleicher Ordnung wie *o* läfst sich wegen der Rundung der Flächen nicht messen; es ist indefs dadurch bestimmt, dafs *x* seine Endkanten zuschärft, und hat das Zeichen

$(\frac{1}{3} a : \frac{1}{3} a : c)$, $3P$.

Unter dem Dioctaëder *x* liegt noch eine, ja zuweilen noch zwei Flächen aus der Zone *oxS*. Die untere *Z*, welche dem schärfsten Dioctaëder angehört, ist wohl zu messen. Die Neigung $o : z$ beträgt

138° 57′.

Demnach gehört die Fläche dem Dioctaëder

$(a : \frac{1}{5} a : c)$, $5P5$.

Die Fläche, welche die Kante $\frac{x}{z}$ abstumpft, gehört gleichfalls einem Dioctaëder *y* an. Zu genauer Messung war sie nicht geeignet; die ungefähre Neigung von $o : y$ ist

143° bis 144°.

Es ist also diefs mittlere Dioctaëder offenbar

$(a : \frac{1}{4} a : c)$, $4P4$.

Nur selten treten diese sieben Gestalten zusammen auf. Es finden sich Krystalle, welche kaum eine Spur anderer Flächen als das Hauptoctaëder zeigen, meist im Gleichgewicht; doch dehnen sich auch wohl zwei in einer Endecke gegenüber liegenden Flächen so aus, dafs sie sich in einer langen Kante scheiden. Von den beiden Säulen herrscht meist die Hyacinth-, doch auch wohl die Zirconsäule. Diese ist meist gerundet durch das Auftreten des dreifach schärferen Octaëders. Das Dioctaëder *x* ist das häufigste und erscheint zuweilen ausgedehnt, die beiden anderen nur schmal.

Dieser Flächenreichthum und die farblose, durchsichtige Beschaffenheit lassen die Krystalle aus dem Pfitsch-Thale als die schönsten Zircone erscheinen.

Vergleichung der von mir gemessenen Winkel mit den von Miller (Mineralogie, S. 340) nach Mohs mitgetheilten

		Mohs.
$\frac{o}{o}$ (Endkante)	123° 18′	123° 19′
$\frac{o}{x}$	149° 52′	150° 3′
$\frac{o}{s}$	138° 57′	138° 41′
$\frac{o}{y}$	143 bis 144	143° 12′

Es finden sich, wenn auch sehr selten, in denselben Gesteinsstücken des Pfitsch-Thales eingewachsene Zirkon-Krystalle von einem durchaus verschiedenen Typus. Es sind langsäulenförmige, echte Hyacinthen von der charakteristischen hyacinthrothen Farbe, welche mit dunklerem Tone an den Enden, mit hellerem in der Mitte der Säule an dem einzigen mir bekanntem Exemplare sich zeigt. Die Krystallform zeigt die zweite quadratische Säule S $(a : \infty a : \infty c)$, das Hauptoctaëder $(a : a : c)$ und das Dioctaëder x $(a : \frac{1}{3} a : c)$. Die Länge ist 4 Linien, die Dicke nur $\frac{1}{2}$ Linie.

Es zeigt diefs recht deutlich die Verschiedenheiten die bei den Krystallen eines und desselben Minerals vorkommen, je nachdem sie ein- oder aufgewachsen sind.

VIII. *Ist Stärke in Wasser löslich?* *von Prof. Wilh. Wicke.*

Hr. Dr. C. Jessen hat in No. 3 d. Jahrg. S. 497 eine Abhandlung »Ueber die Löslichkeit der Stärke« in Wasser publicirt. Diese Beobachtung streitet mit der von Nägeli und Hartig darüber gemachten Angaben, bestätigt indessen die von Guerin-Varry und Delffs aufgestellten Behauptung. Wären diese Thatsachen begründet, so würde man natürlich einen nicht unerheblichen wissenschaftlichen Gewinn daraus ziehen können. Die Physiologen dürften sich dann nicht länger sträuben, der Löslichkeit der Stärke in Wasser ihre volle Aufmerksamkeit zu schenken. Ich habe es deshalb für der Mühe werth gehalten, die von Hrn. Dr. C. Jessen ausgeführten Versuche zu wiederholen, namentlich mit Kartoffelstärke, die ich vorschriftsmäfsig lange Zeit in angefeuchtetem Zustande mit Sand verrieben hatte. Ich übergofs dann das Gemenge mit mehr Wasser, wartete, bis das Unlösliche sich gesetzt hatte und filtrirte die Flüssigkeit. Jod giebt jetzt allerdings in dem Filtrate eine Reaction auf Stärke. Aber, so oft ich den Versuch auch wiederholte, stets erhielt ich nach der ersten Filtration eine trübe Flüssigkeit, die auf den ersten Blick *suspendirte* Theile verrieth, durchaus aber nicht als eine *wirkliche Lösung* angesehen werden konnte. Ich machte mir dann die Mühe, die erhaltene erste Flüssigkeit acht Mal nach einander zu filtriren; das Resultat war kein anderes; das Wasser opalisirte immer noch. Natürlich trat dann auch immer noch die Reaction mit Jod auf; indessen nachdem die Flüssigkeit das achte Filter passirt war, in weit schwächerem Grade als das erste Mal. Ich kann mich deshalb zu der Ansicht des Hrn. Dr. Jessen, dafs die Stärke in Wasser löslich sey, nicht bekennen. Ob andere Beobachter zu anderen Resultaten gelangen werden, mufs man abwarten.

Auch folgender Umstand spricht gegen die Richtigkeit der Jessen'schen Behauptung. Die Reaction mit Jod auf die angeblich gelöste Stärke fällt ungemein schwach aus. Hätte man eine wirkliche Lösung, so müfste bei der ungemein grofsen Empfindlichkeit, mit welcher Jod auf Stärke reagirt, ein ganz anderer Farbenton auftreten.

Dafs sich aus einer auf angegebene Weise erlangten Lösung kein Absatz bilden soll, kann ich ebenfalls nicht bestätigen. Mag seyn, dafs sich in cylindrischen Gefäfsen die suspendirten Theile erst sehr allmählich am Boden sammeln. Nicht so, wenn man flache Gefäfse für den Versuch benutzt. Ich liefs die opalisirende Flüssigkeit einen Tag lang in einer flachen Schale stehen und erhielt dadurch ein deutliches Sediment. Betrachtete ich dieses unter dem Mikroskop und reagirte mit Jod, so war keineswegs die ganze Flüssigkeit blau, sondern nur gewisse Portionen waren gefärbt, die in Gestalt unregelmäfsiger Stücke oder als zäher Schleim auftraten.

Wenn diese Beobachtungen sich bestätigen sollten, so fällt, was in dem fraglichen Artikel über die Löslichkeit der Jodstärke in Wasser gesagt ist, von selbst weg. Dafs man unter dem Mikroskop eine gleichmäfsig gefärbte Flüssigkeit sieht, möchte noch keinen Beweis für wirkliches Gelöstseyn abgeben. Es kann die Erscheinung von einem schleimartigen Zustande der Stärke herrühren, der aber immer noch nicht zu der Annahme einer wirklichen Lösung berechtigt. Die in dem Schweizer'schen Reagens gelöste Baumwolle läfst sich filtriren und erscheint durchaus gleichmäfsig gefärbt; defsungeachtet hat erst kürzlich Prof. Erdmann [1]) Anstand genommen, sie eine wahre Lösung zu nennen.

Göttingen, den 27. Aug. 1859.

1) Erdmann's Journal Bd. 76, Heft 7, S. 386.

IX. *Eine neue Art Quetschhahn;* *von A. Lipowitz.*

Die Anwendung des Quetschhahns ist für die Maafsanalyse eine wichtige Erleichterung dieser Methode und haben wir ihn dem Dr. Fr. Mohr zu verdanken. In dem Werke Dr. Fr. Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode findet sich auf Seite 4 der ursprüngliche Messingquetschhahn beschrieben und abgebildet, und eine andere Construction ganz ohne Metall in demselben Werke Seite 344 angegeben.

Wer sich viel mit Titriren beschäftigt, zumal Büretten zum steten Gebrauch gefüllt in Vorrath hält, wird sehr bald nachstehende Uebelstände erkannt haben. Erstens haben die Quetschhähne, besonders die von Messing, nach einer Seite hin eine gröfsere Schwere und veranlassen dadurch den Gummischlauch, welchen man gewöhnlich des besseren Schliefsens wegen etwas lang wählt mit der gläsernen Abflufsspitze, sich seitwärts zu stellen, statt senkrecht herabzuhängen. Zweitens und in der Hauptsache, schliefsen sowohl die schwereren Messingquetschhähne, als auch die aus Glas oder Horn mit Kautschuckfederung gefertigten Quetschhähne selten für die Dauer gut, indem die Quetschung des Kautschuckrohrs wie Fig. 4 in Mohr's Titrirmethode deutlich zeigt, von der einen Seite stärker erfolgt und der Canal auf der anderen Seite nicht gleich fest zusammengeprefst wird. Ist somit der Gummischlauch nicht gefügig genug, wie diefs besonders beim längeren Gebrauch der Fall ist; und findet ein beständiger grofser hydrostatischer Druck in der Bürette statt, so ist ein mehr oder weniger langsames Abtröpfeln von selbst nicht zu vermeiden.

Diese Gründe bewogen mich für meine in constantem Gebrauch befindlichen Büretten mit Selbstfüllung eine an-

dere Art Quetschhahn zu construiren, welcher frei von den angeführten Uebelständen ist.



Die nebenstehende Figur zeigt den kleinen Mechanismus in natürlicher Gröfse. Zwei aus gutem harten Holze oder Horn gefertigte 4 bis 5 Centimeter lange und 12 bis 15 Millimeter breite Plättchen haben bei *a* einen Ansatz, welchen ich das Schlofs nenne; an der einen Platte befindet sich auf diesem Ansatz eine halbrunde Höhlung, in welche die halbrunde Erhabenheit des Ansatzes der anderen Platte hineinpafst. Bei *b* ist in einer Kerbe ein möglichst starker spannender Gummiring aufgestreift, welcher die kürzeren unteren Theile der beiden Plättchen wie eine Kneifzange bei *cc* gleichmäfsig aufeinanderdrückt. Die beiden Ansätze bei *a*, welche das Schlofs bilden, sind aufserdem noch nach der Längendimension der beiden Plättchen genau in der Mitte mit einer runden Oeffnung versehen, um ein Kautschuckröhrchen bequem und ohne Pressung durchgehen zu lassen. Es ist einleuchtend, dafs wenn der Quetschhahn wie beschrieben zusammengestellt und mit dem Kautschuckröhrchen armirt ist, dieses von der Zange *fest und ganz gleichförmig* bei *c* zusammengeprefst wird, und dafs man durch einen kräftigen federnden Gummiring diese Pressung beliebig verstärken kann, welche sofort aufgehoben wird, und ein Durchströmen aus der Bürette gestattet, wenn die beiden Lappen *dd* einander genähert werden.

Diese Quetschhähne bewähren sich ihres Dichthaltens wegen ganz vortrefflich, so dafs bei einer Probe ein über

drei Meter hoher Wasserdruck nicht im Stande war auch nur einen Tropfen Wasser durch den geschlossenen Hahn durchzupressen. Aufserdem hat man den Vortheil nur kurze Enden Gummischläuche anzuwenden, und ich stelle die Lappen *dd* so, dafs sie beim Zusammendrücken sich an das ausgezogene Ende der Bürette legen können, wodurch die Hand eine gröfsere Festigkeit erlangt und das gläserne Abflufsröhrchen ohne Wanken auf derselben Stelle verbleibt. Die completten Büretten haben ein gefälligeres Ansehen. Ein Herabrutschen des Quetschhahns beim Oeffnen ist nicht zu fürchten, da die Leichtigkeit desselben diefs nicht zuläfst, kann jedoch durch einen Gummiring, welcher über dem eigentlichen Gummischlauch unterhalb des Schlosses aufgeschoben ist, ganz verhindert werden. Schiebt man über die Lappen *dd* einen Gummiring, so kann dem Quetschhahn eine beliebige bleibende Oeffnung gegeben werden.

X. *Ueber den grünen Feldspath von Bodenmais in Baiern; von Dr. Julius Potyka.*

Der grüne Feldspath von Bodenmais in Baiern kommt gewöhnlich derb in gröfseren Massen auf Magnetkies, mit welchem er in den kleinsten Stücken sehr innig verwachsen ist, vor, aufserdem begleitet von Kupferkies, weifsem und bläulich-weifsem Quarz, Cordierit, Zinkblende und schwarzem Glimmer; seltener in deutlich ausgebildeten Krystallen, welche in der Grundmasse auf- und eingewachsen sind.

Die Krystalle haben dieselbe Form und Structur, wie der Albit und Oligoklas; sie zeigen auf der deutlichsten Spaltungsfläche die charakteristische Streifung dieser Mineralien, sind lauchgrün bis graulich grün, auf der Oberfläche schwärzlich grün, haben auf den Spaltungsflächen Perlmut-

terglanz, in den übrigen Richtungen Glasglanz, sind mehr oder weniger durchscheinend, in dünnen Splittern durchsichtig.

Die derben Massen sind innig mit Quarz gemengt.

Im Glaskolben erhitzt giebt das Mineral kein Wasser; vor dem Löthrohr ist es in Splittern schmelzbar; das Pulver giebt mit Borax eine klare Perle, welche in der Wärme einen Stich ins Gelbe hat; von Phosphorsalz wird es gelöst mit Hinterlassung eines Kieselskelets; die Perle ist in der Wärme klar mit einem Stich ins Grüne; beim Erkalten wird sie opalisirend.

Mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen, giebt das Mineral eine sehr schwache Manganreaction.

Von Salzsäure wird das feine Pulver nicht zersetzt.

Das spec. Gewicht des Minerals in kleinen Stückchen wurde zu 2,604 bei 23° C. gefunden.

Das Pulver ist weifs und wird durch Glühen röthlich.

Das Aufschliefsen dieses Minerals habe ich mit *saurem Fluorammonium* zu bewerkstelligen gesucht; dasselbe hat sich als sehr empfehlenswerth zu Silicatanalysen erwiesen.

Man stellt das Salz zu diesem Zwecke dar, indem man Fluorwasserstoffsäure mit Ammoniak übersättigt und auf dem Wasserbade bei 80 bis 90° C. in einer Platinschale zur Trocknifs eindampft, die entstandenen Klümpchen mit einem silbernen Löffel zerdrückt und das so erhaltene Pulver bis zur staubigen Trockne bringt. Das so bereitete Salz zerfliefst nicht an der Luft, welche Eigenschaft dem nicht vollkommen ausgetrockneten zukommt. Man kann dasselbe in Gefäfsen von Platin oder Guttapercha aufbewahren.

Das Aufschliefsen dieses Minerals geschieht sehr leicht, indem man das feine Pulver desselben mit der sechs- bis siebenfachen Menge des Salzes mengt, mit wenigen Tropfen Wassers zu einem Brei anrüht, alsdann erwärmt und, wenn die Masse trocken geworden, gelinde noch nicht bis zur Rothgluth erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen.

In der Regel ist bei der ersten Behandlung das Mineral

vollkommen aufgeschlossen und der Rückstand in Salzsäure löslich. Sollte indefs ein unzersetzter Rückstand bleiben, so wiederholt man die Operation.

Die Wirkung des Fluorammoniums scheint an Stärke die der Fluorwasserstoffsäure zu übertreffen, denn ein von mir angestellter Versuch mit Zirkon von Buncombe County, North Carolina, zeigte, dafs derselbe durch Fluorammonium aufgeschlossen werden kann, während auch die Fluorwasserstoffsäure auf diesen keine Wirkung ausübt.

Ein wesentlicher Vortheil dieser Methode liegt darin, dafs man mit einer weit geringeren Menge Fluorwasserstoffsäure operiren kann, da man dieselbe gleichsam in fester Form anwendet; aufserdem wird man durchaus nicht durch die so schädlichen Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure belästigt.

2,0027 Grm. des geschlämmten und bei 110° C. bis zum constanten Gewichte getrockneten Minerals wurden in einem geräumigen Platintiegel mit der *fünf*fachen Menge sauren Fluorammoniums und wenigen Tropfen Wassers vermittelst eines Platindrahtes innig gemengt; die dickliche Masse wurde vorsichtig eingetrocknet und bis keine Dämpfe mehr wahrzunehmen waren erhitzt, der Rückstand alsdann durch Schwefelsäure zersetzt, mit Salzsäure erwärmt und mit heifsem Wasser behandelt.

Es blieben 0,113 Grm. = 5,64 Proc. Rückstand, welche wiederum mit der fünffachen Menge Fluorammoniums behandelt wurde; auch jetzt war noch nicht Alles zersetzt und bei einer nochmaligen Behandlung mit einer kleinen Menge Fluorammoniums blieb schliefslich ein Rückstand von 0,017 Grm. = 0,84 Proc., welcher als unzersetztes Mineral von der angewendeten Menge in Abzug gebracht wurde.

Nach diesen Versuchen wurde das Mineral nicht vollkommen bei der ersten Behandlung aufgeschlossen; der Grund liegt darin, dafs nicht die genügende Menge Fluorammoniums angewendet worden war.

Spätere Versuche an mehreren Silicaten, die mit der

siebenfachen Menge des Salzes behandelt wurden, haben jedoch gezeigt, dafs das Aufschliefsen bei hinreichender Menge sogleich vollkommen seyn kann.

Man kann auch leicht die anzuwendende Quantität von Fluorammonium modificiren, besonders bei der Analyse feldspathartiger Mineralien, da ja G. Rose [1]) gezeigt hat, wie bestimmte Beziehungen zwischen dem spec. Gew. der Feldspäthe und der Zunahme der Thon- und Kalkerde in diesen bei gleicher Abnahme der Kieselsäure statthaben.

Für eine directe Bestimmung der Kieselsäure wurden 1,688 Grm. des geschlämmten und bei 110° C. getrockneten Minerals durch Schmelzen mit der vierfachen Menge eines Gemenges aus gleichen Aequivalentgewichten kohlensauren Kalis und Natrons aufgeschlossen und die Kieselsäure auf die bekannte Weise abgeschieden. Beim Glühen derselben mit Fluorammonium blieb ein geringer Rückstand, welcher sich als Thonerde erwies.

Das Eisenoxyd zeigte mit Soda und Salpeter geschmolzen schwache Manganreaction. Die Lösung der Thonerde in Salzsäure hinterliefs beim Abdampfen und Widerauflösen eine geringe Menge Kieselsäure.

Die Resultate beider Analysen waren:

	Mit $\dot{K}\ddot{C}+\dot{Na}\ddot{C}$.	Mit Fluoramm.	Mittel	Sauerst.	
Kieselsäure	63,12	—	63,12	32,77	
Thonerde	19,97	19,60	19,78	9,24	
Eisenoxydul	1,43	1,60	1,51	0,33	
Kalkerde	0,65	0,65	0,66	0,18	
Magnesia	0,10	0,16	0,13	0,04	3,22
Kali	—	12,57	12,57	2,13	
Natron	—	2,11	2,11	0,54	
			99,87		

Das Sauerstoffverhältnifs der starken Basen zur Thonerde und zur Kieselsäure ist demnach:

1) Gilbert's Annal. der Physik 1823, Bd. 73, S. 173.

$$\dot{\mathrm{R}} : \dddot{\mathrm{R}} : \ddot{\mathrm{Si}}$$
$$1 : 2{,}86 : 10{,}17 \text{ oder}$$
$$1 : 3 \quad : 10$$

und hieraus läſst sich die Formel ableiten

$$\dot{\mathrm{K}}\,\ddot{\mathrm{Si}}^3 + \dddot{\mathrm{Al}}\,\ddot{\mathrm{Si}}^2$$

Der grüne Feldspath von Bodenmais würde also, seiner chemischen Zusammensetzung nach, zwischen Orthoklas und Oligoklas seine Stelle finden, was wohl um so mehr zu rechtfertigen seyn dürfte, als mit dieser chemischen Zusammensetzung sein spec. Gewicht im Zusammenhange steht. Wie schon oben bemerkt, finden nach G. Rose bei den Feldspäthen zwischen dem spec. Gewicht und dem Gehalte an Kieselsäure und Basen genaue Beziehungen statt, indem mit zunehmendem spec. Gewicht der Gehalt an Kieselsäure geringer, der an Basen gröſser wird.

Ich stelle hier die Repräsentanten feldspathartiger Mineralien nach ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem spec. Gewichte zum Vergleich zusammen.

	$\dot{\mathrm{R}} : \dddot{\mathrm{R}} : \ddot{\mathrm{Si}}$	Spec. Gew.
Orthoklas	1 : 3 : 12	2,56
Oligoklas	1 : 3 : 9	2,67
Labrador	1 : 3 : 6	2,72
Anorthit	1 : 3 : 4	2,76

Eine frühere Analyse des grünen Feldspaths von Bodenmais von Kerndt [1]) gab folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	63,657	33,07
Eisenoxydul	0,451	0,10
Kalkerde	0,394	0,10
Manganoxydul	0,153	0,03
Thonerde	17,271	8,08
Magnesia	2,281	0,88
Kali	10,659	1,80
Natron	5,134	1,31
	100,00	

1) Erdmann und Marchand's Journal für prakt. Chemie, Bd. XLIII, S. 207.

Das Sauerstoffverhältnifs der stärkeren Basen zur Thonerde einerseits und zur Kieselsäure andererseits ist

4,30 : 8,08 : 33,07 oder
3 : 6 : 24,

woraus Kerndt die Formel entwickelt

$$(\text{Kieselsäure} = \dddot{Si})\ \dot{K}^3\,\dddot{Si}^2 + 2\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}^3.$$

Vergleicht man die Zusammensetzung beider Analysen, so zeigen sich einige Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung, indem die von Kerndt eine bei weitem gröfsere Menge Natron und Magnesia enthält.

Auch im spec. Gewicht finden sich bedeutende Abweichungen. Kerndt fand dasselbe zu 2,5465, das des Pulvers = 2,5490 bei 12° R.

Es scheint hiernach zu beiden Analysen wohl nicht genau dasselbe Material genommen zu seyn. Ich füge daher noch hinzu, dafs das von mir untersuchte Mineral nur durch Aussuchen desselben in Form eines groben Pulvers und zwar mit der Lupe von vollkommener Reinheit zu erhalten war, wobei nur solche Stückchen gewählt wurden, welche vollkommen durchsichtig waren und deutliche Spaltungsflächen zeigten.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1859. ANNALEN №. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CVIII.

I. *Ueber das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation bei Stäben von federhartem Stahl; von G. Kirchhoff.*

Wenn ein homogener cylindrischer Stab, dessen Elasticität in verschiedenen Richtungen dieselbe ist, in der Richtung seiner Länge durch einen Zug ausgedehnt wird, so erleiden seine Querdimensionen eine Contraction. Nach theoretischen Betrachtungen von Poisson sollte das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation immer $\frac{1}{4}$ seyn, Wertheim schlofs aus seinen Versuchen, dafs dasselbe $\frac{1}{3}$ ist; nach einer mehrfach ausgesprochenen Ansicht hat es weder den einen noch den anderen Werth und ist verschieden bei verschiedenen Substanzen. Bei den meisten Körpern, bei denen man eine gleiche Elasticität in verschiedenen Richtungen annehmen kann, stellt sich der experimentellen Bestimmung dieses Verhältnisses der Umstand hindernd in den Weg, dafs bei ihnen, auch bei sehr kleinen Formänderungen, bleibende Dehnung und elastische Nachwirkung in erheblichem Grade sich zeigen. Es ist dieses der Fall bei ausgeglühten Metalldrähten und Glasstäben. Bei hart gezogenen Metalldrähten ist eine bleibende Dehnung und eine elastische Nachwirkung viel weniger bemerklich; aber bei ihnen ist sicher die Elasticität in verschiedenen Richtungen verschieden. Bei gehärteten Stahlstäben dagegen kann man wohl mit Wahrscheinlichkeit eine Gleichheit der Elasticität in verschiedenen Richtungen voraussetzen; und da diese überdiefs mehr noch als hart gezogene Drähte einem idealen elastischen Körper ähnlich sind, so erscheinen sie vorzugsweise geeignet zu Versuchen über den Werth jenes

Verhältnisses. Ich habe an mehreren runden Stäben von federhartem Stahl, von etwa 2,85^{mm} Durchmesser und ungefähr 300^{mm} Länge, solche Versuche ausgeführt und will diese hier beschreiben.

Es stelle in Fig. 1, Taf. I $A^0 A'$ einen elastischen Stab vor, der in A^0 horizontal befestigt ist; in A' sey ein horizontaler Arm $A' B'$ senkrecht auf der Längsrichtung des Stabes an demselben angebracht. Wird in B' ein Gewicht P angehängt, so bewirkt dieses gleichzeitig eine Biegung und eine Torsion. An dem freien Ende des Stabes sey ein Spiegel C' so befestigt, daſs seine Fläche nahe horizontal ist; gegen den Spiegel sey von oben her ein Fernrohr gerichtet, und eine Scale, die aus zwei Systemen senkrecht sich schneidender, gleich weit von einander abstehender Linien besteht, sey horizontal so angebracht, daſs ihr Spiegelbild im Fernrohr erscheint. An dieser Scale läſst sich dann gleichzeitig die Biegung und die Torsion beobachten. Angenommen, daſs der Querschnitt des Stabes ein Kreis ist, so kann man aus dem Radius desselben, dem Gewicht P, der Länge $A^0 A'$ und der beobachteten Biegung den Elasticitätscoëfficienten, aus dem Radius, dem Gewichte P, den Längen $A^0 A'$, $A' B'$ und der beobachteten Torsion den Torsionscoëfficienten berechnen; aus dem Verhältniſs dieser beiden Coëfficienten findet man dann leicht, unter der Voraussetzung der Gleichheit der Elasticität in verschiedenen Richtungen, das gesuchte Verhältniſs der Quercontraction zur Längendilatation. Bei der Bestimmung dieses Verhältnisses ist die Kenntniſs des Radius des Stabes unnöthig, da dieser in gleicher Weise in den Ausdrücken des Elasticitätscoëfficienten und des Torsionscoëfficienten vorkommt.

Die Stäbe, welche ich den Versuchen unterworfen habe, sind Stücke von gezogenen Drähten; man kann daher bei ihnen nicht mit Sicherheit voraussetzen, daſs ihr Querschnitt ein Kreis ist; man wird aber ohne merklichen Fehler annehmen dürfen, daſs der Querschnitt eine Ellipse ist, bei der das Quadrat der Excentricität vernachlässigt werden kann. Bei dieser Annahme kann man sehr leicht den Ein-

flufs der Abweichung des Querschnittes von der Kreisform eliminiren. Man hat nur nöthig, den Stab um seine Axe um 90° zu drehen, den Arm $A'B'$ wieder horizontal in A' zu befestigen und zum zweiten Male die Formänderung zu beobachten, die der Stab erleidet, wenn das Gewicht P in B' aufgehängt wird. Die Torsion mufs dann eben so grofs, als bei der ersten Lage des Stabes, gefunden werden, die Biegung im Allgemeinen aber anders; die Torsion bei der einen oder der anderen Lage und das arithmetische Mittel aus den beiden Biegungen sind so grofs, wie die Torsion und die Biegung seyn würden, wenn der Querschnitt des Stabes ein Kreis wäre, dessen Radius das Mittel aus den beiden Halbaxen des elliptischen Querschnitts ist.

Der Arm $A'B'$ läfst sich nicht leicht mit Genauigkeit senkrecht zur Stabaxe machen; eine geringe Schiefe desselben hat auf die Torsion nicht Einflufs, wohl aber auf die Biegung. Diesen Einflufs habe ich auf folgende Weise unschädlich gemacht. Der Arm $A'B'$ ist die Hälfte eines Querstabes $B'D'$; nachdem das Gewicht P in B' gewirkt hat, hänge ich es in D' auf und nehme das Mittel aus den in beiden Fällen beobachteten Biegungen. Die Torsionen müssen in beiden Fällen dieselben seyn, wenn die Stabaxe durch die Mitte von $B'D'$ hindurchgeht; ist diese Bedingung nicht genau erfüllt, so sind auch die Torsionen verschieden, ihr Mittel ist dann aber so grofs, wie die Torsion seyn würde, wenn die Länge eines jeden Armes genau der Hälfte von $B'D'$ gleich wäre.

Um mich von der Voraussetzung unabhängig zu machen, dafs der Theil des Stabes bei A^0 genau seine Lage behält, wenn das Gewicht P an das Ende seines Hebelarms gehängt wird, habe ich die Einrichtung getroffen, dafs der Stab A^0A' die Hälfte eines Stabes $A'A''$ ist, der bei A'' einen Querstab $B''D''$ von denselben Dimensionen wie $B'D'$ und einen Spiegel C'' trägt, auf welchen ein zweites Fernrohr gerichtet ist. Der Stab ist bei A^0 in einem dünnen Blechstücke befestigt; es werden gleiche Gewichte bei B' und B'' oder bei D' und

D'' angehängt und das Bild derselben Scale wird in beiden Spiegeln beobachtet.

Der Apparat, den ich benutzt habe, ist in Fig. 2, Taf. I perspectivisch dargestellt. An der Wand des Beobachtungszimmers sind vier Bretter *A*, *B*, *B*, *C* befestigt; das erste von diesen trägt die Scale, die beiden folgenden die beiden Fernröhre, das letzte den den Versuchen zu unterwerfenden Stab. An dem Brette *A* sitzen zwei horizontale, zu ihm senkrechte Leisten *a*, *a*; an jeder von diesen sind zwei kleine, nach Innen vorspringende, Holzstücke angebracht, durch welche von unten her die Schrauben α, α geführt sind; auf diesen Schrauben ruht die Scale und ist durch sie mit Hülfe einer Libelle horizontal gestellt. Die Scale ist auf Papier gedruckt und auf eine Glasplatte aufgespannt. Fig. 3, Taf. I zeigt einen Theil derselben. Die eine Axe ist parallel der Wand, die andere senkrecht zu dieser; ich werde die erste die ξ Axe, die zweite die η Axe nennen.

Die Bretter *B*, *B*, *C* tragen die Holzleisten *b*, *b*, *c*, die etwas weiter als die Leisten *a*, *a* vorspringen, und von denen die beiden ersten zwei Fernröhre β, β von etwa 30maliger Vergröfserung halten. Die Gesichtslinien dieser sind vertical gestellt. Um das zu erreichen, ist unter dem Objective eines jeden ein Kreuz von zwei Fäden ausgespannt und das Fernrohr so gerichtet, dafs das Spiegelbild, welches ein Quecksilberhorizont von dem Schnittpunkte dieser Fäden gewährt, mit dem Mittelpunkte des Fadenkreuzes im Fernrohr zusammenfällt.

An der Leiste *c* hängt der Stab, dessen Formänderungen gemessen werden sollen. In der Nähe des vorderen Endes der Leiste ist durch dieselbe eine verticale rechteckige Oeffnung gestemmt, die theilweise von einem Holzstücke ausgefüllt wird, das von den vier seitlichen Schrauben γ, γ, γ', γ' gehalten wird, welche mit ihren Spitzen in Vertiefungen eingreifen, die in demselben angebracht sind. Von diesen vier Schrauben liegen die beiden ersten in einer horizontalen, die beiden letzten in einer verticalen Ebene. Mit Hülfe derselben kann das Holzstück in der

Richtung der ξ Axe verschoben und um zwei Axen gedreht werden, von denen die eine nahe vertical, die andere nahe parallel der η Axe ist. Das Holzstück ist vertical durchbohrt; durch die Durchbohrung ist von unten nach oben der Stiel eines kleinen Schraubstocks geführt und mit Hülfe einer Schraubenmutter so weit an dem Holzstücke befestigt, daſs er nur mit starker Reibung in demselben sich drehen läſst. In das nach unten gekehrte Maul des Schraubstocks ist ein dünnes Stückchen Stahlblech gespannt, welches eine Oeffnung hat, die so groſs wie der Querschnitt des zu untersuchenden Stabes ist. Durch diese Oeffnung ist der Stab bis zu seiner Mitte gesteckt und hier mit einer sehr kleinen Menge Zinn festgelöthet. Diese Vorrichtungen gestatten dem Stabe (der in Fig. 2 Taf. I durch *d* bezeichnet ist) eine Lage zu geben, bei der seine Axe horizontal und der ξ Axe parallel ist und die an ihm befestigten Querstäbe *e*, *e* so nahe horizontal sind, als es möglich ist, wenn sie nicht vollkommen parallel einander sind. Zu diesem Zwecke wird an den Stab *d* eine mit Haken versehene Libelle so gehängt, daſs ihre Mitte unter der Mitte des Stabes sich befindet, und durch Drehung der Schrauben γ', γ' ihre Blase zum Einspielen gebracht. Darauf wird die Libelle an einen der Querstäbe *e*, *e* gehängt, und dieser durch Drehung des Blechstücks, welches den Stab *d* hält, horizontal gemacht. Sind beide Querstäbe einander parallel, so muſs auch der zweite jetzt horizontal seyn. Ob das der Fall ist, erkennt man, indem man die Libelle an ihn anhängt. Eine kleine Abweichung ist nicht zu fürchten. Findet sie statt, so stellt man den Stab *d* am zweckmäſsigsten so, daſs die beiden Querstäbe um gleich viel nach entgegengesetzten Seiten von der Horizontalen abweichen. Die Bewegung endlich, welche nöthig ist, um die Axe des Stabes *d* der ξ Axe parallel zu richten, kann theils durch Drehung des Schraubstocks in dem Holzstücke, das diesen trägt, theils durch die Schrauben γ, γ ausgeführt werden. Um zu beurtheilen, ob der beabsichtigte Parallelismus besteht, habe ich das folgende Verfahren ein-

geschlagen. In zwei Punkten der ξ Axe der Scale sind die Fäden *f*, *f* befestigt, die unten in zwei Schlingen endigen. In diese Schlingen ist ein Stab *g* von ähnlichen Dimensionen, wie der Stab *d*, eingelegt. Die Länge der Fäden ist so gewählt, dafs beide Stäbe ungefähr in derselben Höhe, der eine hinter dem andern, sich befinden. An dem Stabe *g* wird ein Spiegelstreifen aufgehängt, der mit zwei Haken versehen ist, die den Haken einer Libelle ähnlich sind, Fig. 4, Taf. I; gegen diesen Spiegel richtet man ein Fernrohr, vor dessen Objectiv ein Loth angebracht ist, so, dafs das Spiegelbild des Lothes von dem Verticalfaden des Fadenkreuzes gedeckt wird. Darauf hängt man denselben Spiegelstreifen an den Stab *d* und richtet diesen so, dafs bei unveränderter Stellung des Fernrohrs dieselbe Deckung stattfindet.

An den Enden des Stabes *d* sind die Träger zweier Silberspiegel *h*, *h* angeschraubt, deren Mitten nahezu von den Gesichtslinien der beiden Fernröhre getroffen werden sollen. Um zu beurtheilen, ob das stattfindet, dienen zwei Lothe *i*, *i*, die an den Schnittpunkten der Fäden aufgehängt sind, welche, wie schon erwähnt, unter jedem der beiden Objective sich befinden. Jeder Spiegel kann gegen seinen Träger mit Hülfe dreier Paare von Schräubchen in engen Gränzen bewegt und so gerichtet werden, dafs passende Punkte der Scale in dem Gesichtsfelde des zugehörigen Fernrohrs erscheinen.

Fig. 5, Taf. I stellt einen der beiden Querstäbe dar. Derselbe ist aus Stahlblech gearbeitet; in seiner Mitte hat er einen Ausschnitt, dessen Seiten *a*, *a*, *a* Schneiden sind; diese greifen, wenn er auf den Stab *d* aufgesetzt ist, in feine Einschnitte ein, die in diesen mit der Feile gemacht sind, und sind hier mit einer sehr kleinen Menge Zinn festgelöthet. In die Enden des Querstabes, die verdickt sind, sind die stählernen Spitzen *b*, *b* eingeschraubt, die dazu dienen die Ringe *c*, *c* zu tragen, an denen feine, in Haken endigende Drähte sitzen, an welche die Gewichte gehängt werden, die den Stab *d* biegen und tordiren sollen.

Wenn man sich erlaubt, die Winkel als unendlich klein zu betrachten, unter welchen, die in die Fernröhre gelangenden Strahlen reflectirt werden, so können als Maafs für die Biegungen und Torsionen der beiden Stabhälften unmittelbar die Veränderungen der Coordinaten der Scalenpunkte dienen, deren Spiegelbilder von den Schnittpunkten der beiden Fadenkreuze gedeckt werden. Bei den angestellten Versuchen mufs indessen Rücksicht auf die endliche Gröfse jener Winkel genommen werden. Diese Rücksicht macht einige näher eingehende Betrachtungen nöthig.

Ich führe ein dreiaxiges rechtwinkliges Coordinatensystem ein, zwei Axen desselben sollen die ξ Axe und η Axe der Scale seyn; von diesen hat die erste die Richtung der Linie $A'A''$ Fig. 1, Taf. I, die zweite die Richtung der Linie $A'D'$; die dritte, welche ich die ζ Axe nennen will, soll vertical abwärts gekehrt seyn. Den den Versuchen zu unterwerfenden Stab denke ich mir zunächst gerade gemacht; es kann das dadurch geschehen, dafs in der Nähe seiner Enden Unterstützungen angebracht und diese so gestellt werden, dafs eine Libelle, auf die eine oder auf die andere Stabhälfte gehängt, einsteht. Die Stabaxe ist dann parallel der ξ Axe. Von einem variabeln Punkte der Stabaxe ausgehend stelle ich mir drei auf einander rechtwinklige Axen vor, die ich bezeichnen will als x Axe, y Axe, z Axe, die fest verbunden mit den Molekülen des Stabes und bei der eben bezeichneten Lage desselben den Axen der ξ, η, ζ parallel sind. Hat der Stab eine Aenderung der Lage und Gestalt erlitten, so bilden jene Axen mit diesen Winkel, deren Cosinus ich durch

$$\begin{matrix} \alpha_0, & \beta_0, & \gamma_0 \\ \alpha_1, & \beta_1, & \gamma_1 \\ \alpha_2, & \beta_2, & \gamma_2 \end{matrix}$$

bezeichne, so, dafs die Indices 0, 1, 2 sich resp. beziehen auf die x Axe, y Axe, z Axe. Weiter seyen ξ, η, ζ die Coordinaten in Beziehung auf die ξ, η, ζ Axen des Punktes, von dem die x, y, z Axen ausgehen. Den Zeichen dieser drei Coordinaten und jener neun Cosinus werde ich oben ^{0}

oder ′ oder ″ beifügen, wenn sie sich auf die Punkte der Stabaxe A^0, A', A'' Fig. 1, Taf. I beziehen sollen.

Sind die Unterstützungen, durch welche der Stab gerade gemacht ist, entfernt, so hat sich derselbe gekrümmt in Folge seines eigenen Gewichtes, des Gewichtes der Spiegel, ihrer Träger und der Querstäbe. Um die Betrachtungen nicht unnöthig zu compliciren, werde ich annehmen, dafs diese Krümmung angesehen werden kann als hervorgebracht durch gleiche Gewichte, die in A' und A'' wirken; die Gröfse dieser Gewichte sey G. Die Gröfse der gleichen Gewichte, welche bestimmt sind in B' und B'' oder in D' und D'' angehängt zu werden, nenne ich, wie früher P. Die Hälfte von $A'A''$ bezeichne ich durch s, den vierten Theil der Summe von $B'B''$ und $D'D''$ durch l. Um die Rechnungen etwas zu vereinfachen, nehme ich an, dafs

$$A'A^0 = A''A^0$$

und

$$B'A' = D'A' = B''A'' = D''A''$$

ist, bemerke aber, dafs das Endresultat auch Gültigkeit behält, wenn diese Gleichungen nicht genau erfüllt sind. Der Radius des als kreisförmig gedachten Querschnitts des Stabes sey ϱ. Den Elasticitätscoëfficienten setze ich in Uebereinstimmung mit den Bezeichnungen, welche ich in früheren Abhandlungen über Elasticität gebraucht habe,

$$= 2K\frac{1+3\theta}{1+2\theta},$$

das Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilatation in dem Falle, dafs der Stab durch einen longitudinalen Zug ausgedehnt wird,

$$= \frac{\theta}{1+2\theta}.$$

Der Kürze wegen mache ich weiter:

$$L = \frac{\pi}{2}\varrho^4 K, \quad N = \frac{\pi}{2}\varrho^4 K\frac{1+3\theta}{1+2\theta}.$$

Die Formänderungen des Stabes sollen als unendlich klein betrachtet werden; es ist dann immer:

$$\alpha_0 = 1, \qquad \beta_1 = 1, \qquad \gamma_2 = 1,$$

$$\beta_2 + \gamma_1 = 0, \quad \gamma_0 + \alpha_2 = 0, \quad \alpha_1 + \beta_0 = 0.$$

Für den Fall, dafs die Gewichte P nicht wirken, hat man [1]):

$$\left.\begin{aligned}
\alpha'_2 &= \alpha^0_2 + \frac{Gs^2}{2N}\\
\beta'_2 &= \beta^0_2\\
\zeta' &= \zeta^0 + \alpha^0_2 s + \frac{Gs^3}{3N}\\
\alpha''_2 &= \alpha^0_2 - \frac{Gs^2}{2N}\\
\beta''_2 &= \beta^0_2\\
\zeta'' &= \zeta^0 - \alpha^0_2 s + \frac{Gs^3}{3N}
\end{aligned}\right\} \quad (1),$$

woraus folgt:

$$\alpha'_2 - \alpha''_2 = \frac{Gs^2}{N}$$

$$\beta'_2 - \beta''_2 = 0.$$

Für den Fall, dafs die Gewichte P in B' und B'' angebracht sind, ist:

$$\left.\begin{aligned}
\alpha'_2 &= \alpha^0_2 + \frac{(G+P)s^2}{2N}\\
\beta'_2 &= \beta^0_2 + \frac{Pls}{L}\\
\zeta' &= \zeta^0 + \alpha^0_2 s + \frac{(G+P)s^3}{3N}\\
\alpha''_2 &= \alpha^0_2 - \frac{(G+P)s^2}{2N}\\
\beta''_2 &= \beta^0_2 - \frac{Pls}{L}\\
\zeta'' &= \zeta^0 - \alpha^0_2 s + \frac{(G+P)s^3}{3N}
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

woraus folgt:

$$\alpha'_2 - \alpha''_2 = \frac{(G+P)s^2}{N}$$

$$\beta'_2 - \beta''_2 = \frac{2Pls}{L}$$

Ich werde die Veränderungen, welche die in Betracht kommenden Gröfsen dadurch erleiden, dafs die Gewichte P in

1) Vergl. meine Abhandlung: Ueber das Gleichgewicht und die Bewegung eines unendlich dünnen elastischen Stabes; Journal für die reine und angewandte Mathematik, Bd. 56.

B' und B'' angehängt werden, durch Vorsetzen eines δ bezeichnen; es ist dann:

$$\delta\alpha'_2 - \delta\alpha''_2 = \frac{Ps^2}{N}$$
$$\delta\beta'_2 - \delta\beta''_2 = \frac{2Pls}{L},$$

woraus sich ergiebt:

$$\frac{N}{L} = 1 + \frac{\theta}{1+2\theta} = \frac{\delta\beta'_2 - \delta\beta''_2}{\delta\alpha'_2 - \delta\alpha''_2}\ \frac{s}{2l} \qquad (3).$$

Werden die Gewichte P statt in B' und B'' in D' und D'' angebracht, so gelten dieselben Gleichungen, wenn nur in ihnen $-l$ statt l gesetzt wird.

Es handelt sich nun darum abzuleiten, wie $\delta\alpha'_2$, $\delta\alpha''_2$, $\delta\beta'_2$, $\delta\beta''_2$ aus den an der Scale zu machenden Ablesungen gefunden werden können. Zu diesem Zwecke werde ich die Richtungen der nach Unten gekehrten Spiegelnormalen in die Betrachtung einführen und durch n' und n'' bezeichnen. Der Kürze wegen will ich dabei setzen:

$$\cos(n'\xi) = \alpha', \quad \cos(n'\eta) = \beta', \quad \cos(n'\zeta) = \gamma'$$
$$\cos(n''\xi) = \alpha'', \quad \cos(n''\eta) = \beta'', \quad \cos(n''\zeta) = \gamma''.$$

In Fig. 6 Taf. I sey $O\zeta$ die Gesichtslinie des ersten Fernrohrs, $O\xi$ und $O\eta$ seyen zwei Linien, die in der Ebene der Scale der ξ Axe und der η Axe parallel gezogen sind; dabei möge der Punkt ζ der Schnittpunkt der Gesichtslinie mit der Spiegelebene seyn, N der Schnittpunkt der aus dem Punkte ζ gezogenen Spiegelnormale mit der Ebene der Scale und S der Punkt der Scale, dessen Spiegelbild in der Gesichtslinie liegt. Ich bezeichne weiter die Coordinaten in Bezug auf die ξ, η, ζ Axen des Punktes ζ durch a', b', c', des Punktes S durch X', Y', o, des Punktes N durch A', B', o. Es ist dann:

$$A' - a' = -N\zeta\,.\,\alpha'$$
$$B' - b' = -N\zeta\,.\,\beta'$$
$$-c' = -N\zeta\,.\,\gamma'$$

also

$$A' - a' = -\frac{\alpha'}{\gamma'}c'$$

$$B' - b' = -\frac{\beta'}{\gamma'}c'.$$

Da aber die Linie $N\zeta$ in der Ebene des Dreiecks $OS\zeta$ liegt und den Winkel desselben bei ζ halbirt, so ist:

$$X' - a' = (A' - a')\frac{2\gamma'^2}{2\gamma'^2 - 1}$$

$$Y' - b' = (B' - b')\frac{2\gamma'^2}{2\gamma'^2 - 1}.$$

Daraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} X' - a' &= -\alpha'\frac{2\gamma'}{2\gamma'^2 - 1}c' \\ Y' - b' &= -\beta'\frac{2\gamma'}{2\gamma'^2 - 1}c'. \end{aligned}\right\} \quad (4).$$

Auf dieselbe Weise ergiebt sich bei entsprechender Bezeichnung für den zweiten Spiegel:

$$\left.\begin{aligned} X'' - a'' &= -\alpha''\frac{2\gamma''}{2\gamma''^2 - 1}c'' \\ Y'' - b'' &= -\beta''\frac{2\gamma''}{2\gamma''^2 - 1}c''. \end{aligned}\right\} \quad (5).$$

Sind $(n'x)$, $(n'y)$, $(n'z)$ die Winkel, welche die Spiegelnormale n' bildet mit den von A′ ausgehenden Axen der x, y, z, so ist:

$$\alpha' = \cos(n'x) + \alpha'_1 \cos(n'y) + \alpha'_2 \cos(n'z)$$
$$\beta' = \beta'_0 \cos(n'x) + \cos(n'y) + \beta'_2 \cos(n'z).$$

Es ist α'_1, oder $-\beta'_0$, der Winkel, um den sich der Stab um eine verticale Axe aus der Lage gedreht hat, bei der seine Axe der ξ Axe parallel ist; dieser Winkel ist, wenn nicht $=0$, so doch sicher sehr klein, und da $\cos(n'y)$ und $\cos(n'x)$ auch nur kleine Gröſsen sind, so wird man setzen dürfen:

$$\alpha' = \cos(n'x) + \alpha'_2 \cos(n'z)$$
$$\beta' = \cos(n'y) + \beta'_2 \cos(n'z).$$

Ich werde die Werthe, welche die in Betracht kommenden Gröſsen in dem Falle annehmen, daſs der Stab auf die

oben angegebene Weise gerade gemacht ist, durch Uebersetzen eines — bezeichnen. Es ist dann:

$$\cos(n'x) = \overline{\alpha'},\quad \cos(n'y) = \overline{\beta'},\quad \cos(n'z) = \overline{\gamma'}.$$

Die letzten Gleichungen lassen sich in Folge dessen schreiben:

$$\left.\begin{array}{l} \alpha'_2 = \dfrac{\alpha' - \overline{\alpha'}}{\overline{\gamma'}} \\[2ex] \beta'_2 = \dfrac{-\overline{\beta'}}{\overline{\gamma'}} \end{array}\right\} (6).$$

Ebenso findet man:

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_2'' = \dfrac{\alpha'' - \overline{\alpha''}}{\overline{\gamma''}} \\[2ex] \beta_2'' = \dfrac{\beta'' - \overline{\beta''}}{\overline{\gamma''}} \end{array}\right\} (7).$$

Mit Hülfe dieser Gleichungen sollen nun Ausdrücke für c' und c'' abgeleitet werden. Die Gleichung der Ebene des ersten Spiegels in Beziehung auf die aus dem Punkte A' gezogenen Axen der x, y, z sey:

$$x \cos(n'x) + y \cos(n'y) + z \cos(n'z) - D' = o;$$

die Gleichung derselben Ebene in Beziehung auf die Axen der ξ, η, ζ ist dann:

$$(\xi - \xi')\,\alpha' + (\eta - \eta')\,\beta' + (\zeta - \zeta')\,\gamma' - D' = o.$$

Der Punkt, für den $\xi = a'$, $\eta = b'$, $\zeta = c'$ ist, gehört dieser Ebene an; es ist daher:

$$(a' - \xi')\,\alpha' + (b' - \eta')\,\beta' + (c' - \zeta')\,\gamma' - D' = o,$$

woraus folgt:

$$c' = \zeta' + \frac{D' + (\xi' - a')\,\alpha' + (\eta' - b')\,\beta'}{\gamma'}.$$

Bei meinem Apparate betragen D' und $\eta' - b'$ wenige Millimeter, $\xi' - a'$ ist wenige Centimeter, c' mehr als 2 Meter; man wird deshalb in Anbetracht der Kleinheit von α' und β' statt dieser Gleichung schreiben dürfen:

$$c' = \zeta' + D' + (\xi' - a')\,\alpha',$$

und für α' wird es erlaubt seyn einen auch rohen Näherungswerth zu setzen. Ich mache

$$\left.\begin{array}{l}\overline{c'} = C + h \\ \overline{c''} = C - h,\end{array}\right\} \quad (8)$$

wo h eine gegen C sehr kleine Gröfse ist; dann werde ich in Folge der Gleichungen 4) setzen können:

$$\alpha' = -\frac{X' - a'}{2C} \qquad (9)$$

Dann erhalte ich:

$$c' = \zeta' + D' - \frac{(\xi' - a')(X' - a')}{2C}.$$

Es folgt hieraus:

$$\overline{c'} = \overline{\zeta'} + D' - \frac{(\xi' - a')\overline{(X' - a')}}{2C};$$

es ist also auch mit Rücksicht auf die Gleichungen (8):

$$c' = C + h + \zeta' - \overline{\zeta'} - \frac{(\xi' - a')(X' - \overline{X'})}{2C},$$

oder, da $\overline{\zeta'} = \zeta^0$ ist,

$$c' = C + h + \zeta' - \zeta^0 - \frac{(\xi' - a')(X' - \overline{X'})}{2C}.$$

Auf dieselbe Weise findet man:

$$c'' = C - h + \zeta'' - \zeta^0 - \frac{(\xi'' - a'')(X'' - \overline{X''})}{2C}.$$

Nun folgt aber aus den Gleichungen (1) und (2):

$$\zeta' - \zeta^0 = \frac{5}{6} s\,\alpha'_2 + \frac{1}{6} s\,\alpha''_2$$

$$\zeta'' - \zeta^0 = -\frac{1}{6} s\,\alpha'_2 - \frac{5}{6} s\,\alpha''_2;$$

aus den Gleichungen (6) und (9) folgt, dafs näherungsweise:

$$\alpha'_2 = -\frac{X' - \overline{X'}}{2C};$$

und ebenso ist:

$$\alpha''_2 = -\frac{X'' - \overline{X''}}{2C}.$$

Es ergiebt sich daher:

$$c' = C + h - \frac{1}{2C}\left[\left(\frac{5}{6}s + \xi' - a'\right)(X' - \overline{X'}) + \frac{1}{6}s(X'' - \overline{X''})\right]$$

$$c'' = C - h + \frac{1}{2C}\left[\frac{1}{6}s(X' - \overline{X'}) + \left(\frac{5}{6}s - (\xi'' - a'')\right)(X'' - \overline{X''})\right]$$

Diese Werthe von c' und c'' substituire man in die Gleichungen (4) und (5); dabei setze man für γ' und γ'' die Näherungswerthe:

$$\left.\begin{aligned} \gamma' &= 1 - \frac{(X' - a')^2 + (Y' - b')^2}{8C^2} \\ \gamma'' &= 1 - \frac{(X'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2}{8C^2}, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

welche sich leicht aus der Gleichung (9) und den dieser analog zu bildenden Gleichungen ergeben. Bei Vernachlässigung von kleinen Gliedern höherer Ordnung findet man dann:

$$\left.\begin{aligned} \alpha' &= -\frac{X' - a'}{2C}\Big\{1 - \frac{h}{C} - \frac{3}{8C^2}[(X' - a')^2 + (Y' - b')^2)] \\ &\quad + \frac{1}{8C^2}\left[\left(\frac{10}{3}s + 4(\xi' - a')\right)(X' - \overline{X'}) + \frac{2}{3}s(X'' - \overline{X''})\right]\Big\} \\ \beta' &= -\frac{Y' - b'}{2C}\Big\{1 - \frac{h}{C} - \frac{3}{8C^2}[(X' - a')^2 + (Y' - b')^2] \\ &\quad + \frac{1}{8C^2}\left[\left(\frac{10}{3}s + 4(\xi' - a')\right)(X' - \overline{X'}) + \frac{2}{3}s(X'' - \overline{X''})\right]\Big\} \\ \alpha'' &= -\frac{X'' - a''}{2C}\Big\{1 + \frac{h}{C} - \frac{3}{8C^2}[(X'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2] \\ &\quad - \frac{1}{8C^2}\left[\left(\frac{2}{3}s(X' - \overline{X'}\right) + \left(\frac{10}{3}s - 4(\xi'' - a'')\right)(X'' - \overline{X''})\right]\Big\} \\ \beta'' &= -\frac{Y'' - b''}{2C}\Big\{1 + \frac{h}{C} - \frac{3}{8C^2}[(X'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2] \\ &\quad - \frac{1}{8C^2}\left[\frac{2}{3}s(X' - \overline{X'}) + \left(\frac{10}{3}s - 4(\xi'' - a'')\right)(X'' - \overline{X''})\right]\Big\} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Mit Hülfe dieser Ausdrücke kann man aus den Gleichungen (6) und (7) die Werthe von α'_2, α''_2, β'_2, β''_2 bilden. Ich will aber diese Werthe selbst nicht aufstellen, sondern an ihrer Statt die von vier Gröfsen, die ich durch (X'), (Y'), (X''), (Y'') bezeichne und durch die folgenden Gleichungen definire:

$$\left.\begin{aligned}
(X') &= a' - 2C\left(\alpha'_2 + \frac{\overline{\alpha'}}{\overline{\gamma'}}\right) \\
(Y') &= b' - 2C\left(\beta'_2 + \frac{\overline{\beta'}}{\overline{\gamma'}}\right) \\
(X'') &= a'' - 2C\left(\alpha''_2 + \frac{\overline{\alpha''}}{\overline{\gamma''}}\right) \\
(Y'') &= b'' - 2C\left(\beta''_2 + \frac{\overline{\beta''}}{\overline{\gamma''}}\right)
\end{aligned}\right\} \quad (12).$$

Einerseits folgt hieraus:

$$\delta(X') = -2C\delta\alpha'_2, \quad \delta(Y') = -2C\delta\beta'_2$$
$$\delta(X'') = -2C\delta\alpha''_2, \quad \delta(Y'') = -2C\delta\beta''_2$$

und also bei Rücksicht auf die Gleichung (3):

$$1 + \frac{\theta}{1+2\theta} = \frac{\delta(Y'') - \delta(Y')}{\delta(X'') - \delta(X')} \frac{s}{2l} \Bigg\} \; (13)$$

Andererseits folgt aus den Gleichungen (12), wenn man die Gleichungen (6) und (7) hinzuzieht:

$$(X') = a' - 2C\frac{\overline{\alpha'}}{\overline{\gamma'}}$$
$$(Y') = b' - 2C\frac{\overline{\beta'}}{\overline{\gamma'}}$$
$$(X'') = a'' - 2C\frac{\overline{\alpha''}}{\overline{\gamma''}}$$
$$(Y'') = b'' - 2C\frac{\overline{\beta''}}{\overline{\gamma''}}$$

Benutzt man nun die Gleichungen (11), setzt für $\overline{\gamma'}$ und $\overline{\gamma''}$ die Näherungswerthe:

$$\overline{\gamma'} = 1 - \frac{(\overline{X'} - a')^2 + (\overline{Y'} - b')^2}{8C^2}$$
$$\overline{\gamma''} = 1 - \frac{(\overline{X''} - a'')^2 + (\overline{Y''} - b'')^2}{8C^2},$$

die aus den Gleichungen (10) sich ergeben, und vernachlässigt wieder kleine Gröfsen höherer Ordnung, so findet man:

$$(X') = X' + (X' - a')\,F'$$
$$(Y') = Y' + (Y' - b')\,F'$$
$$(X'') = X'' + (X'' - a'')\,F''$$
$$(Y'') = Y'' + (Y'' - b'')\,F'',$$

wo

$$F' = -\frac{h}{C} + \frac{1}{8C^2}\Big[(\overline{X'} - a')^2 + (\overline{Y'} - b')^2 - 3[(X' - a')^2 + (Y' - b')^2]$$
$$+ \Big(\frac{10}{3}s + 4(\xi' - a'\Big)(X' - \overline{X'}) + \frac{2}{3}s\,(X'' - \overline{X''})\Big]$$

und

$$F'' = \frac{h}{C} + \frac{1}{8C^2}\Big[(\overline{X''} - a'')^2 + (Y'' - b'')^2 - 3[(X'' - a'')^2 + (Y'' - b'')^2]$$
$$- \frac{2}{3}s\,(X' - \overline{X'}) - \Big(\frac{10}{3}s - 4(\xi'' - a'')\Big)(X'' - \overline{X''})\Big].$$

Nach diesen Formeln sind die angestellten Beobachtungen berechnet. Von den hier vorkommenden Gröfsen ergaben sich X', Y', X'', Y'', $\overline{X'}$, $\overline{Y'}$, $\overline{X''}$, $\overline{Y''}$ unmittelbar aus den an den Spiegelbildern der Scale gemachten Ablesungen; a', b', a'', b'' wurden gefunden aus den gemessenen Entfernungen der Lothe i, i (Fig. 2, Taf. I) und zweier Lothe, die aus den Fäden f, f gebildet waren; $\xi' - a'$ und $\xi'' - a''$ wurden mit einem Zirkel gemessen. Einer näheren Auseinandersetzung bedarf nur noch die Art, wie die Gröfsen C und h, oder die mit diesen durch die Gleichungen (8) zusammenhängenden Gröfsen $\overline{c'}$, $\overline{c''}$ bestimmt wurden.

An der Leiste, welche den der Untersuchung unterworfenen Stab trug, war eine Spitze angebracht, deren Tiefe unter der Scale an einem langen Maafsstabe ein für alle Mal gemessen war. Vor dem elastischen Stabe war ein Kathetometer aufgestellt; mit diesem wurde, nachdem der Stab auf die oben beschriebene Weise eingestellt und gerade gemacht war, die Tiefe eines gewissen Punktes einer jeden Spiegelfläche unter jener Spitze gemessen. Es wurde nämlich, nachdem die Höhe der Spitze an der Scale des Kathetometers abgelesen war, das Fernrohr desselben durch Drehung um seine verticale Drehungsaxe so gestellt, dafs

sein verticaler Faden eines der Lothe i deckte, und dann so lange gesenkt, bis der Schnittpunkt seiner Fäden in den vorderen Rand der entsprechenden Spiegelfläche zu fallen schien. Der Punkt, auf den das Fernrohr dann eingestellt war, ist der Schnittpunkt dreier Ebenen, deren Gleichungen gebildet werden sollen. Eine dieser Ebenen ist die Spiegelfläche; sie hat die Gleichung (wenn der Spiegel der erste ist):

$$(\xi - a')\overline{\alpha'} + (\eta - b')\overline{\beta'} + (\zeta - \overline{c'})\overline{\gamma'} = 0.$$

Eine zweite Ebene ist die verticale, durch den vorderen Rand des Spiegels gelegte; ihre Gleichung sey:

$$\eta - r' = 0.$$

Die dritte Ebene ist die, welche durch das Loth i und die Drehungsaxe der Kathetometers geht; sind a''' und b''' die ξ und η Ordinaten dieser Drehungsaxe, so ist die Gleichung der genannten Ebene:

$$(\xi - a')(b''' - b') - (\eta - b')(a''' - a') = 0.$$

Bezeichnet man durch Z' die ζ Ordinate des Punktes, auf den das Kathetometerfernrohr eingestellt war, so folgt aus diesen drei Gleichungen:

$$\overline{c'} = Z' + \frac{r' - b'}{\overline{\gamma'}}\left(\overline{\beta'} + \frac{a''' - a'}{b''' - b'}\overline{\alpha'}\right),$$

oder näherungsweise:

$$\overline{c'} = Z' - \frac{r' - b'}{2C}\left((\overline{Y'} - b') + \frac{a''' - a'}{b''' - b'}(\overline{X'} - a')\right)$$

Auf dieselbe Weise findet man bei ähnlicher Bezeichnung:

$$\overline{c''} = Z'' - \frac{r'' - b''}{2C}\left((\overline{Y''} - b'') + \frac{a''' - a''}{b''' - b''}(\overline{X''} - a'')\right).$$

Nach diesen Gleichungen sind $\overline{c'}$ und $\overline{c''}$ berechnet, indem für C ein Näherungswerth genommen ist.

Ich wende mich nun zur Angabe der numerischen Resultate, welche die Beobachtungen und die Abmessungen ergeben haben.

Was zunächst die Scale anbetrifft, so wurden die Theile einer jeden Axe derselben zwar nicht genau gleich gefunden doch waren die Unterschiede, die sich zeigten, so klein, dafs

sie hier vernachlässigt werden dürfen. Erheblicher ergab sich der Unterschied des mittleren Werthes eines Theiles der ξ Axe und des mittleren Werthes eines Theiles der η Axe; nach den ausgeführten Messungen ist jener $= 1,7993^{mm}$, dieser $= 1,8086^{mm}$.

Ein Näherungswerth für C ist 2357^{mm}. Bei den Versuchen, deren Einzelheiten ich mittheilen will, war, in Millimetern ausgedrückt:

$$a' = -24,1,\ b' = -147,0,\ a'' = 329,6,\ b'' = -152,3$$
$$a''' = 147,5,\ b''' = -1512.$$
$$2l = 108,85.$$

Bei einem Stahlstabe von den schon im Eingange ungefähr angegebenen Dimensionen, den ich als No. 1 bezeichnen will, war:

$$s = 145,04^{mm},$$

und bei der ersten Einstellung:

$$\overline{X'} = 143,2\ \ \overline{Y'} = 93,3\ \ \ \overline{X''} = 12,4\ \ \overline{Y''} = 98,0$$
$$Z' = 2355,2^{mm}\ \ \ Z'' = 2355,5^{mm}$$
$$r' - b' = -21\ ..\ r'' - b'' = -20\ ..$$
$$\xi' - a' = 35\ ..\ \xi'' - a'' = -29\ ..$$

Bei Anwendung von Gewichten von 100^{gr} wurden folgende Scalenablesungen gewonnen:

	X'	Y'	X''	Y''
0	137,2	88,2	25,8	92,5
100	101,2	122,9	63,0	56,4
0	137,0	88,1	25,6	92,4
100	101,8	53,0	61,8	127,3
0	137,2	88,5	25,7	92,8
100	101,2	122,8	62,9	56,4
0	137,1	88,0	25,6	92,3
100	101,4	52,8	61,4	127,1
0	137,0	88,2	25,5	92,6

Die Ablesungen wurden gemacht zuerst bei Abwesenheit der Gewichte, dann, nachdem diese in D' und D'' (Fig. 1, Taf. I) angehängt waren, dann nach ihrer Entfernung, dann, als sie in B' und B'' wirkten, dann wieder nach ihrer Entfer-

nung, dann nachdem sie abermals in D' und D'' angebracht waren, und so fort. Ich habe den Stab mehrmals unter gleichen Bedingungen beobachtet, einmal, um eine gröfsere Genauigkeit zu erreichen, als eine einmalige Beobachtung sie hätte geben können, dann aber auch, um zu erkennen, ob nach dem Fortnehmen der Gewichte ein merklicher Theil der durch sie hervorgebrachten Biegung oder Torsion zurückblieb. Fand dieses statt, so verräth es sich in einer Verschiedenheit der Differenzen $X'-X''$ und $Y'-Y''$ bei den Beobachtungen, bei denen die Gewichte nicht wirkten. Eine solche Verschiedenheit zeigt sich, aber sie übersteigt bei allen Beobachtungssätzen nur in seltenen Fällen 0,2 eines Scalentheils und sie kann daher wohl aus Ablesungsfehlern und zufälligen Störungen erklärt werden.

Aus den unmittelbar beobachteten Werthen von X', Y', X'', Y'' habe ich dadurch, dafs ich die Mittel nahm zwischen den für gleiche Bedingungen geltenden, die folgenden gebildet:

	X'	Y'	X''	Y''
0	137,10	88,20	25,64	92,52
100	101,20	122,85	62,95	56,40
100	101,60	52,90	61,60	127,20

Aus diesen ergiebt sich:

	(X')	(Y')	(X'')	(Y'')
0	136,00	86,96	26,91	91,08
100	100,20	121,07	63,45	55,81
100	101,20	52,43	62,67	125,42

Aus der ersten und zweiten dieser Horizontalreihen folgt:

$$\frac{\delta(X'')-\delta(X')}{2}=36,17,\quad \frac{\delta(Y'')-\delta(Y')}{2}=-34,69$$

aus der ersten und dritten:

$$\frac{\delta(X'')-\delta(X')}{2}=35,28,\quad \frac{\delta(Y'')-\delta(Y')}{2}=34,43$$

Die halbe Summe der beiden Werthe von $\frac{\delta(X'')-\delta(X')}{2}$ will ich durch B, die halbe Differenz der beiden Werthe von $\frac{\delta(Y'')-\delta(Y')}{2}$ durch T bezeichnen; es wird dann:

$$B = 35{,}72 \qquad T = 34{,}56.$$

Bei Anwendung von Gewichten von 200gr wurde gefunden:

	X'	Y'	X''	Y''
0	131,5	93,1	20,1	97,5
200	65,8	157,2	100,3	20,0
0	136,8	87,7	25,5	91,9
200	64,2	16,7	95,4	161,0
0	137,0	89,2	25,7	93,6
200	66,1	156,8	100,5	19,6
0	136,7	87,3	25,3	91,5
200	67,0	17,7	98,0	162,0
0	137,2	88,2	25,8	92,5

also im Mittel:

0	135,84	89,10	24,48	93,40
200	65,95	157,00	100,40	19,80
200	65,60	17,20	96,70	161,50

Daraus folgt:

	(X')	(Y')	(X'')	(Y'')
0	134,74	87,86	25,75	91,96
200	65,05	154,28	100,51	19,66
200	65,52	17,10	97,76	158,47

und weiter

$$B = 71{,}42 \qquad T = 69{,}00$$

Berechnet man aus diesen Werthen, indem man sie durch 2 dividirt, die Werthe von B und T für $P = 100^{gr}$, so ergiebt sich in naher Uebereinstimmung mit den vorher direct gefundenen Zahlen:

$$B = 35{,}71 \qquad T = 34{,}50.$$

Der Stab wurde nun um 90° um seine Axe gedreht, es wurden die Querstäbe wieder horizontal an ihm befestigt und dann Versuche derselben Art ausgeführt. Es fand sich:

$$\overline{X}' = 138{,}2 \quad \overline{Y}' = 100{,}2 \quad \overline{X}'' = 23{,}7 \quad \overline{Y}'' = 94{,}0$$

$$Z' = 2355{,}4^{mm} \qquad Z'' = 2355{,}3^{mm}$$

$$r' - b' = -26\,.. \quad r'' - b'' = -20\,..$$

$$\xi' - a' = \quad 32\,.. \quad \xi'' - a'' = -32\,..$$

	X′	Y′	X″	Y″
0	122,6	98,7	33,9	92,6
100	85,2	133,7	68,5	57,0
0	122,3	98,7	33,6	92,6
100	84,6	62,9	68,7	127,0
0	122,0	98,6	33,4	92,6
100	83,2	133,7	66,5	57,0
0	120,8	98,7	32,0	92,6
100	85,3	63,1	69,3	127,2
0	122,6	98,8	33,8	92,8

also im Mittel:

	X′	Y′	Y″	Y″
0	122,06	98,70	33,34	92,64
100	84,20	133,70	67,50	57,00
100	84,95	63,00	69,00	127,10

	(X′)	(Y′)	(X″)	(Y″)
0	121,05	97,35	34,49	91,27
100	83,28	131,68	67,95	56,45
100	84,57	62,44	70,07	125,11

$B = 35,82$ $\quad$ $T = 34,48$

	X′	Y′	X″	Y″
0	122,5	99,6	33,6	93,5
200	49,1	170,0	103,9	22,3
0	121,3	99,5	32,5	93,3
200	41,2	27,7	97,5	161,9
0	124,5	99,6	35,8	93,5
200	50,0	169,6	104,7	21,9
0	122,7	99,0	34,0	92,8
200	48,6	27,6	105,0	161,8
0	122,6	98,7	33,9	92,6

also im Mittel:

0	122,72	99,28	33,96	93,14
200	49,55	169,80	104,30	22,10
200	44,90	27,65	101,25	161,85

	(X')	(Y')	(X'')	(Y')
0	121,71	97,93	35,11	91,77
200	48,75	166,61	104,39	21,97
200	44,82	27,50	102,23	158,90

$$B = 71{,}56 \qquad T = 69{,}01$$

und für $P = 100^{gr}$

$$B = 35{,}78 \qquad T = 34{,}51.$$

In der folgenden kleinen Tafel will ich die Werthe von B und T für $P = 100^{gr}$, wie sie sich hiernach ergeben haben, zusammenstellen; dabei will ich die Temperaturen hinzufügen, die bei den Versuchen stattfanden.

B	T	
35,72	34,56	bei der einen Lage; 21°,7 C.
35,71	34,50	
35,82	34,48	bei der andern Lage; 22°,0 C.
35,78	34,51	

Im Mittel ist hiernach:

$$B = 35{,}76 \qquad T = 34.51.$$

Die Einheiten, die diesen Angaben zu Grunde liegen, sind aber nicht dieselben, da, wie oben erwähnt, die Theile der ξ Axe und die der η Axe bei der benutzten Scale merklich verschieden von einander waren. Benutzt man die oben angegebenen mittleren Werthe der Scalentheile, so findet man

$$B = 64{,}34^{mm} \qquad T = 62{,}41^{mm}$$

Nun folgt aber aus der Gleichung 13):

$$1 + \frac{\theta}{1+2\theta} = \frac{T}{B}\,\frac{s}{2l}; \qquad (14)$$

daraus ergiebt sich für den Stahlstab No. 1.

$$\frac{\theta}{1+2\theta} = 0{,}293.$$

Ganz eben solchen Versuchen, wie der Stahlstab No. 1 sind zwei andere Stahlstäbe von nahe denselben Dimensionen unterworfen. Ich begnüge mich für diese die folgenden Angaben zu machen.

Stahlstab No. 2.

B	*T*	
35,83	34,77	bei der einen Lage; 12°,4 C.
35,82	34,78	
36,16	34,82	bei der andern Lage; 16°,8 C.
36,14	34,84	

Mittel: $B = 35{,}99 \qquad T = 34{,}80$

$= 64{,}76^{mm} \qquad = 62{,}94^{mm}$

$s = 145{,}01^{mm}$

$$\frac{\theta}{1+2\theta} = 0{,}295.$$

Stahlstab No. 3.

36,38	35,10	bei der einen Lage; 22°,6 C.
36,33	35,10	
36,40	35,10	bei der andern Lage: 22°,9 C.
36,35	35,11	

Mittel: $B = 36{,}37 \qquad T = 35{,}10$

$= 65{,}43^{mm} \qquad = 63{,}48^{mm}$

$s = 145{,}16^{mm}$

$$\frac{\theta}{1+2\theta} = 0{,}294.$$

Im Mittel ist daher für die drei Stahlstäbe das gesuchte Verhältnifs der Quercontraction zur Längendilation

$$= 0{,}294.$$

Es wäre von Interesse zu prüfen, ob bei Stahlstäben von anderem Querschnitte, als die hier untersuchten ihn haben, das genannte Verhältnifs sich eben so grofs findet. Wäre das der Fall, so würde dadurch die hier gemachte Annahme bestätigt werden, dafs ein gehärteter Stahlstab als homogen und von gleicher Elasticität in verschiedenen Richtungen betrachtet werden darf. Gegen diese Annahme lassen sich Bedenken erheben; in der That kann man sich vorstellen, dafs bei der Härtung, bei der die Wärme von der Axe nach der Peripherie hier abfliefst, die Elasticität in der Richtung der Axe eine andere wird, als in den auf dieser senkrechten Richtungen, und dafs die Molecüle in den äufseren Schichten eine andere Anordnung annehmen,

als in den der Axe näheren. Findet dieses statt, so findet es aber aller Wahrscheinlichkeit nach in verschiedenem Grade statt je nach der Dicke des Stabes, und es wird jenes Verhältnifs anders bei dicken als bei dünnen Stäben sich ergeben müssen.

Ich erwähne schiefslich noch Versuche, denen ich einen hart gezogenen Messingstab von nahe gleichen Dimensionen, wie die drei untersuchten Stahlstäbe sie besitzen, unterworfen habe. Die Versuche sind von genau derselben Art wie diejenigen, die mit jedem der Stahlstäbe angestellt sind; nur wurden statt der Gewichte von 100^{gr} und 200^{gr} Gewichte von 50^{gr} und 100^{gr} benutzt. Es fanden sich hier die folgenden Werthe von B und T für $P = 50^{gr}$:

B	T	
35,55	37,14	bei der einen Lage; 24°,1 C.
35,57	37,16	
35,94	37,07	bei der andern Lage; 25°,0 C.
35,95	37,12	

Mittel: $B = 35{,}75 \qquad T = 37{,}12$

$\qquad\qquad 64{,}33^{mm} \qquad = 67{,}13^{mm}$

Es war hier $s = 144{,}65^{mm}$. Daraus folgt bei Anwendung der Gleichung 14):

$$\frac{\theta}{1+2\theta} = 0{,}387.$$

Diese Zahl hat hier aber sicher nicht die Bedeutung, die ich der entsprechenden bei den Stahlstäben geglaubt habe beilegen zu dürfen, weil die Elasticität des gezogenen Messingstabes sicher in der Richtung der Axe eine andere ist, als in anderen Richtungen.

Heidelberg, im Juni 1859.

II. *Ueber die Leitungsfähigkeit einiger Legirungen für Wärme und Elektricität; von G. Wiedemann.*

Eine in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. R. Franz von mir angestellte Untersuchung [1]), sowie einige spätere von mir allein gemachte Beobachtungen [2]) haben das Resultat ergeben, dafs die Leitungsfähigkeiten einer Reihe von Metallen für Wärme und Elektricität sehr nahe mit einander übereinstimmen[3]). Es folgt ferner aus diesen Beobachtungen, dafs die Wärmeleitungsfähigkeit des Messings (einer Legirung von 1 Theil Zink mit etwa 2 Theilen Kupfer) nur wenig von der des in geringerer Menge in ihm enthaltenen schlechter leitenden Metalles, also des Zinks, abweicht. Wie diefs schon länger für die Elektricitätsleitung des Messings und einiger anderer Legirungen bekannt ist, besitzen also auch in Bezug auf die Fortpflanzung der Wärme einzelne derselben nicht immer die mittleren Eigenschaften ihrer Bestandtheile. Bei anderen Legirungen z. B. denen von Zinn und Blei, u. s. f. findet dagegen diese letztere Beziehung wenigstens für die Elektricitätsleitung statt [4]). In neuerer Zeit haben die Hrn. Calvert und Johnson [5]) diese Verhältnisse bei der Fortpflanzung der Wärme in den Legirungen weiter verfolgt. Die bei dieser Gelegenheit von denselben angeführten Zahlenresultate für die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle weichen sehr bedeutend von den von mir und Dr. Franz gefundenen ab. Es würde hierdurch die Analogie zwischen der Leitung der Wärme und Elektricität in Zweifel gezogen werden. Leider geben die HH.

1) Diese Ann. Bd. LXXXIX, S. 447 1853.

2) Diese Ann. Bd. XCV, S. 337 1855.

3) Dasselbe Resultat hat neuerdings Hr. Frankenheim auch beim Quecksilber gefunden. Fortschritte der Physik 1856 S. 372.

4) Man vergleiche u. A. Matthiessen. Diese Annal. Bd. CIII, S. 428. 1858.

5) *Compt. rendus* 1858, 27. *Déc. p.* 1069.

Calvert und Johnson noch keine genauere Beschreibung ihrer Beobachtungsmethode, so dafs man sich nicht leicht ein sicheres Urtheil über die Zuverlässigkeit derselben bilden kann. So viel man indessen aus einzelnen Andeutungen entnehmen dürfte, haben dieselben viereckige Metallstäbe von einem Querschnitt von $0^m,01$ im Quadrat und nur $0^m,06$ Länge an dem einen Ende erhitzt und am anderen Ende mit 50 Cubikcentimetern kalten Wassers umgeben. Die Leitungsfähigkeit der Stäbe wurde, wie die der Arbeit beigegebenen Zahlenresultate zeigen, dem Ansteigen der Temperatur des kalten Wassers in einer gegebenen Zeit proportional gesetzt. Ganz abgesehen von der Wärmeabgabe an den Seitenflächen ist indefs der Wärmeflufs durch jeden Querschnitt der Stangen in der Zeiteinheit der Temperaturdifferenz zu beiden Seiten desselben, mithin der Temperaturdifferenz der Enden der Stangen proportional. Da sich nun aber letztere Differenz während der Beobachtungen der HH. Calvert und Johnson sehr bedeutend ändert, mufs sich auch der Wärmeflufs in den Stangen während der Dauer des Versuches ändern. Die Leitungsfähigkeit derselben ist nicht mehr direct proportional dem Ansteigen der Temperatur ihres abgekühlten Endes, sondern entspricht einer weniger einfachen Function. Aufserdem dürfte sowohl die Wärmeabgabe der Seitenflächen der Stangen nicht zu vernachlässigen seyn, als auch namentlich der Wärmeverlust nach aufsen so wie die verschieden schnellen Strömungen des das kalte Ende der Stangen umgebenden Wassers, welche auch durch Umrühren kaum ausgeglichen werden möchten, einen schwierig zu berechnenden Einflufs auf die Resultate ausüben. Wenn daher von den HH. Calvert und Johnson nicht ganz besondere Vorsichtsmaafsregeln getroffen worden sind, so dürfte ihre Methode zwar wohl im Allgemeinen zur Feststellung der Reihefolge der Metalle und ihrer Legirungen in Bezug auf die Wärmeleitung dienen können, zur Erlangung genauer numerischer Werthe aber weniger geeignet erscheinen. Um indefs die etwaigen Zweifel zu lösen, wurden

neuerdings einige Legirungen auf ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität untersucht.

I. Leitungsfähigkeit für Wärme.

Der benutzte Apparat war derselbe, welcher auch zu den früheren Versuchen gedient hatte. Die Metalle und Legirungen wurden zu Stangen ausgezogen, das eine Ende dieser Stangen durch Herumleiten von Dampf erwärmt, und ihre Temperatur, nachdem dieselbe an allen Stellen constant geworden war, durch Andrücken eines mit den Drahtwindungen des Spiegelgalvanometers verbundenen Thermoelementes von Eisen und Neusilberdraht gemessen. Die näheren Einrichtungen hierzu sind in ihren Einzelheiten in den früheren Abhandlungen beschrieben. Für die vorliegenden Versuche war nur die Elfenbeinfassung des Thermoelementes dünner genommen, damit beim Andrücken desselben an die erwärmten Stangen letzteren weniger Wärme entzogen würde. Die Versuche wurden im lufterfüllten Raum angestellt, und das Wasserbad, welches den horizontalen Cylinder umgab, in dessen Axe die an dem einen Ende erwärmten Metallstangen ausgespannt waren, stets auf einer Temperatur von 14 bis 15° R. erhalten.

Die folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate. Unter x sind die Abstände der einzelnen Punkte der Stangen, deren Temperaturen beobachtet wurden, von dem heifsesten Punkte als Nullpunkt an in Zollen aufgezählt, unter A die entsprechenden Ausschläge des Spiegels des mit dem Thermoelement verbundenen Spiegelgalvanometers verzeichnet. Da die gemessenen Ueberschüsse der Temperatur der einzelnen Punkte der Stangen über die Temperatur der Umgebung nicht sehr bedeutend waren, konnte man ohne grofsen Fehler die Ausschläge A jenen Temperaturüberschüssen direct proportional setzen.

I. Kupfer.

Die Dicke der Stange betrug 4,9mm. Sie war schwach versilbert.

x	I. Mittel aus 2 Beobachtungsreihen. t	II. t	III. t
0	34	41,5	72
2	25,3	31	54,8
4	18,8	22,5	40,5
6	14,6	17,4	29,5
8	11,1	13	22,8
10	8,6	10	17,5
12	6,1	7,2	12,5

II. Legirung Kupfer-Zink $\frac{8}{1}$.

Dicke der Stange 4,7mm. Die Legirung enthielt auf 1 Gewichtstheil Zink 8 Gewichtstheile Kupfer. Die Stange war auf der Oberfläche ein wenig rissig. Sie war schwach versilbert.

x	I. Mittel aus 3 Beobachtungen. t	II. Mittel aus 2 Beobachtungen. t	III. Mittel aus 3 Beobachtungen. t	IV. Mittel aus 2 Beobachtungen. t
0	65,7	51,8	65	77,5
2	38,3	30,8	39,3	45,5
4	22,6	18,8	24,1	27,3
6	14,2	11,5	14,7	16,7
8	8,8	7,4	8,9	10,0

III. Legirung Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$.

Dicke der Stange 4,8mm. Schwach versilbert. Die Legirung bestand aus 1 Gewichtstheil Zink und 6,5 Gewichtstheilen Kupfer.

x	I. Mittel aus 2 Beobacht. t	II. Mittel aus 2 Beobacht. t	III. Mittel aus 3 Beobacht. t	IV. Mittel aus 2 Beobacht. t
0	86	68	64	68
2	53	42,4	39	41,4
4	33,5	26,8	24,2	26,9
6	21	17,1	15,5	17,5
8	13,8	11,4	10	11,5

IV. Legirung Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$.

Dicke der Stange 4,9^{mm}. Schwach versilbert. Die Legirung enthält 1 Theil Zink und 4,7 Theile Kupfer.

	I. Mittel aus 2 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.	III. Mittel aus 3 Beobacht.	IV. Mittel aus 2 Beobacht.
x	*t*	*t*	*t*	*t*
0	68	84	94,8	92
2	42	54,8	59,2	57,5
4	26	33,3	38,2	36,8
6	16,8	21,4	23,6	22,2
8	11	13,8	14,7	14,8
10	7,2	9,2	9,3	10,5

V. Messing.

Dicke der Stange 4,8^{mm}. Schwach versilbert. Das Messing enthält auf 1 Theil Zink 2,1 Theile Kupfer.

	I. Mittel aus 1 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.	III.
x	*t*	*t*	*t*
0	72,1	77,6	84
2	41,6	47,4	51,8
4	24,2	26	29,5
6	14,6	15,1	19
8	9,8	8,5	12
10	5,7	5,3	8,5

VI. Zink.

Dicke der Stange 5^{mm}. Die Stange war nicht versilbert, aber blank geputzt; sie war viel dichter und homogener als die bei den früheren Versuchen angewandte Stange.

	I. Mittel aus 2 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.
x	*t*	*t*
0	83	106,4
2	50,3	63,2
4	30,6	38,5
6	19,1	23,3
8	12,2	15,2
10	7,7	9,6
	4,1	5,8

VII. Zinn.

Dicke der Stange 6,2mm. Nicht versilbert.

x	I. Mittel aus 2 Beobacht. t	II. Mittel aus 2 Beobacht. t
0	83,3	61,3
2	46,2	34,5
4	26	19,2
6	15,5	11,5
8	8,7	6,8
10	5	3,5

VIII. Legirung Zinn-Wismuth $\frac{3}{1}$.

Die Stange war ebenso wie die folgenden Stangen in einer Glasröhre geschmolzen und nicht versilbert. Ihre Dicke betrug 5,6mm. Die Legirung enthielt 3 Theile Zinn und 1 Theil Wismuth.

x	I. Mittel aus 2 Beobacht. t	II. Mittel aus 2 Beobacht. t
0	78,1	82,5
1	51,2	54,5
2	34	36
3	22,7	24,5
4	15,4	17
5	10,8	12
6	7,3	8,5
7	5,1	6,2
8	3,4	3

IX. Legirung Zinn-Wismuth $\frac{1}{1}$.

Dicke der Stange 5,8mm. Die Legirung bestand aus gleichen Gewichtstheilen Zinn und Wismuth.

x	I. Mittel aus 2 Beobacht. t	II. Mittel aus 2 Beobacht. t
0	63	74
1	36,2	42,8
2	21	24,9
3	13	14,5
4	8	8,6
5	5	4,9
6	3	3,2

X. Legirung Zinn-Wismuth $\frac{1}{3}$.

Dicke der Stange 5,5^{mm}. Die Legirung enthielt auf 1 Theil Zinn 3 Theile Wismuth.

	Mittel aus 2 Beobacht.
x	*t*
0	70,8
1	29,9
2	13,4
3	6,1
4	2,3
5	1

XI. Rose'sches Metallgemisch.

Dicke der Stange 6^{mm}. Die Legirung enthielt 1 Theil Zinn, 1 Theil Blei und 2 Theile Wismuth.

	I. Mittel aus 2 Beobacht.	II. Mittel aus 2 Beobacht.
x	*t*	*t*
0	68,5	92,8
1	37,7	49
2	20,6	27
3	11,8	14,9
4	6,8	8,4
5	3,7	4,5
6	—	2,5

Setzt man in allen diesen Reihen die Temperatur des heifsesten Punktes der Stangen gleich 100, und berechnet demgemäfs die Temperaturen der übrigen Punkte derselben, so müssen sich hierfür aus den verschiedenen an derselben Stange angestellten Beobachtungen gleiche Werthe ergeben, wenn man voraussetzt, dafs sich innerhalb der beobachteten Temperaturen die Wärmeleitungsfähigkeit der Stangen nicht ändert. Auf diese Art erhält man eine Controlle über die Richtigkeit der einzelnen Beobachtungsreihen. In der folgenden Tabelle sind die so berechneten Reihen zusammengestellt. In der Rubrik *q* sind die Quotienten verzeichnet, welche man erhält, wenn man in der als Mittel sich ergebenden Reihe mit der neben dem betreffenden *q* stehenden Temperatur *t* die Summen der darüber und darunter stehenden Temperaturen dividirt.

	I. Kupfer					II. Kupfer-Zink $\frac{8}{1}$					
	I.	II.	III.	Mittel	q	I.	II.	III.	IV.	Mittel	q
x	t	t	t			t	t	t	t	t	
0	100	100	100	100		100	100	100	100	100	
2	74,4	74,7	72,0	73,7	2,112	58,3	59,5	60,5	58,7	59,2	2,293
4	55,3	54,2	54,8	54,8	2,100	34,4	36,3	37,1	35,2	35,7	2,275
6	42,9	41,9	40.5	41,4	2,070	21,6	22,2	22,6	21,6	22,0	2,237
8	32,6	31,3	29,5	31,1	2,105	13,4	14,2	13,7	12,9	13,5	
10	25,3	24,1	22,8	24,1	2,017						
12	17,9	17,0	17,5	17,5	2,160						
				Mittel:	2,094					Mittel:	2,268

	III. Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$						IV. Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$					
	I	II	III	IV	Mittel	q	I	II	III	IV	Mittel	q
x	t	t	t	t			t	t	t	t		
0	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100	
2	61,6	62,3	60,9	60,9	61,4	2,263	61,8	65,3	62,4	62,5	62,2	2,246
4	39,0	39,4	37,8	39,6	39,0	2,217	38,2	39,6	40,3	40,0	39,7	2,196
6	24,4	25,1	24,2	25,7	24,8	2,230	24,2	25,5	24,9	24,1	24,7	2,259
8	16,0	16,7	15,6	16,9	16,3		16,2	16,4	15,5	16,1	16,1	2,200
10							10,6	10,9	9,8	11,4	10,7	
					Mittel:	2,234					Mittel:	2,224

	V. Messing $\frac{2,1}{1}$					VI. Zink				VII. Zinn			
	I	II	III	Mittel	q	I	II	Mittel	q	I.	II.	Mittel	q
x	t	t	t			t	t			t	t		
0	100	100	100	100		100	100	100		100	100	100	
2	57,7	61,1	61,7	59,9	2,242	60,6	59,2	59,9	2,279	55,5	56,3	55,9	2,351
4	34,3	33,5	35,1	34,3	2,353	36,9	36,1	36,5	2,264	31,2	31,3	31,3	2,384
6	20,3	19,5	22,6	20,8	2,269	23,5	21,9	22,7	2,247	18,6	18,7	18,7	2,246
8	13,4	11,0	14,3	12,9	2,248	14,7	14,3	14,5	2,193	10,4	11,1	10,7	2,483
10	7,9	6,8	10,1	8,2		9,3	9,0	9,1		6,0	—	6,0	
				Mittel:	2,278			Mittel:	2,245			Mittel:	2,366

	VIII. Zinn-Wismuth $\frac{3}{1}$				IX. Zinn-Wismuth $\frac{1}{1}$				X. Zinn-Wismuth $\frac{1}{3}$	
	I	II	Mittel	$q = \frac{t_0 + t_4}{t_2}$	I	II	Mittel	$q = \frac{t_0 + t_4}{t_2}$		$q = \frac{t_0 + t_4}{t_2}$
x	t	t			t	t			t	
0	100	100	100		100	100	100		100	
1	65,6	66,0	65,8		57,4	57,8	57,6		42,2	
2	43,5	43,6	43,6	2.753	33,6	33,6	33,6	3,345	19,0	5,430
3	29,1	29,7	29,4	2,722	20,6	19,6	20,1	3,224	8,6	5,070
4	19,7	20,6	20,2	2,564	12,7	11,9	12,4	2,851	3,2	
5	13,9	14,5	14,2	2,445	7,9	6,6	7,2		1,4	
6	9,4	10,3	9,9		4,8	4,3	4,6			
7	6,5	7,5	7,0							
8	4,3	3,6	4,0							
			Mittel:	2,621			Mittel:	3,140	Mittel:	5,250

XI. Rose's Metall.

x	I t	II t	Mittel	$q = \frac{t_0 + t_4}{t_2}$
0	100	100	100	
1	55	52,8	53,9	
2	30,1	29,2	29,6	3,700
3	17,2	16,0	16,6	3,555
4	9,9	9,0	9,5	3,400
5	5,4	4,8	5,1	
			Mittel:	3,552

Aus den auf diese Weise gefundenen Quotienten q lassen sich die relativen Leitungsfähigkeiten c der Metalle für die Wärme nach den in der Abhandlung diese Ann. Bd. LXXXIX, S. 521 angeführten Formeln berechnen, wobei auf die verschiedene Dicke der Stangen Rücksicht zu nehmen ist. Um die vorliegenden Resultate mit den früheren in Uebereinstimmung zu bringen, ist die Leitungsfähigkeit des Kupfers gleich 73,6 angenommen. So ergab sich:

	q	c
Kupfer	2,094	73,6
Kupfer-Zink $\frac{8}{1}$	2,268	27,3
Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$	2,234	29,9
Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$	2,224	31,1
Messing $\frac{2,1}{1}$	2,278	25,8
Zink	2,245	28,1
Zinn	2,366	15,2
Zinn-Wismuth $\frac{3}{1}$	2,621	10,1
Zinn-Wismuth $\frac{1}{1}$	3,140	5,6
Zinn-Wismuth $\frac{1}{3}$	5,250	2,3
Rose's Metall	3,552	4,0

Bereits in der obigen Abhandlung ist erwähnt worden, daſs geringe Aenderungen der Quotienten q einen bedeu-

tenden Unterschied in den aus denselben berechneten Werthen der Leitungsfähigkeiten bewirken. Auch werden jene Quotienten wesentlich geändert, wenn die eine oder die andere der beobachteten Zahlen nicht genau richtig ist. Da indefs in diesem Falle, wenn der eine Quotient zu grofs ausfällt, der folgende wiederum zu klein wird, so compensiren sich die Fehler durch die Ziehung der Mittel der Quotienten zum grofsen Theil. Mit Rücksicht hierauf, so wie in Anbetracht der bei den vorliegenden Berechnungen gemachten, aber jedenfalls nicht ganz richtigen, Annahme, dafs die Leitungsfähigkeit innerhalb der beobachteten Temperaturgränzen sich nicht ändert, darf den berechneten Leitungsfähigkeiten keine allzugrofse Genauigkeit zugeschrieben werden.

II. Leitungsfähigkeit für Elektricität.

Die elektrischen Leitungsfähigkeiten der Stangen wurden vermittelst der Compensationsmethode bestimmt. Die Stangen wurden zwischen zwei dicken kupfernen Klemmen *a* und *b* eingeschraubt. An die eine derselben *b* war ein Normalzinkdraht gelöthet, mit dem die Leitungsfähigkeiten der Stangen verglichen wurden. Die andere Klemme *a*, so wie das nicht verlöthete Ende *c* des Normaldrahtes waren durch einen Zoll lange und einen Millimeter dicke Kupferdrähte mit den Enden eines Platindrahtes von 823^{mm} Länge und 0^{mm},2 Dicke verbunden, der horizontal über einer Scale zwischen zwei Klemmen ausgespannt war. Auf der Scale bewegte sich auf einem Schlitten ein senkrechtes Messingblech, dessen obere amalgamirte Kante an dem Platindraht schleifte. Das Ende *c* des Normaldrahtes, so wie die Klemme *a* war dicht an der Einklemmungsstelle der Stange mit den Leitungsdrähten eines Daniell'schen Elementes verbunden. An das an dem Platindraht schleifende Messingblech so wie an die zwischen den Stangen und dem Normaldraht befindliche Klemme *b* war gleichfalls dicht an der Berührungsstelle mit den Stangen das eine und das andere Ende des Leitungsdrahtes des Spiegelgalvanometers angelöthet. Das

Messingblech wurde so lange am Platindraht verschoben, bis der Ausschlag des Spiegels am Galvanometer auf Null reducirt war. Da man die Widerstände der kurzen und dicken Kupferdrähte, welche die Klemme *a* und das Ende *c* des Normaldrahtes mit den Enden des Platindrahtes verbinden, gegen den Widerstand der Abschnitte des letzteren vom Messingblech bis zu seinen Enden vernachlässigen konnte, so durfte man das Verhältnifs der Leitungsfähigkeiten des Normaldrahtes und der untersuchten Stangen dem Verhältnifs jener Abschnitte des Platindrahts gleich setzen. Immerhin macht die Schwierigkeit, die Einklemmung der Stangen völlig fest und ohne Einführung eines besonderen Widerstandes herzustellen, bei der verhältnifsmäfsig grofsen Dicke und Kürze und daher grofsen Leitungsfähigkeit der Stangen, die Bestimmungen weniger genau, als sie mit längeren und dünneren Drähten ausgeführt werden könnten. Die Länge *l* des zwischen den Klemmen *a* und *b* befindlichen Theiles der Stangen betrug 486^{mm}. Zur Einspannung der schlechter leitenden, und kürzeren Stangen wurden die Klemmen auf 362^{mm} einander genähert. Die bei beiden Einstellungen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle unter I und II verzeichnet. In derselben sind unter x die Abstände angegeben, in welchen das am Platindraht schleifende Messingblech von dem mit der Klemme *a* verbundenen Ende des Platindrahtes abstand. Da die ganze Länge des Platindrahts 823^{mm} betrug, so ist $823 - x$ die Länge des zur anderen Seite des Messingblechs liegenden Endes desselben. Giebt ferner *d* den Durchmesser der Stangen an, so entspricht der Werth $y = \frac{823 - x}{x} \cdot \frac{l}{d^2}$ der relativen Leitungsfähigkeiten der Stangen für die Einheit der Länge und Dicke, bezogen auf die Leitungsfähigkeit des Normaldrahtes als Einheit. Die Rubrik *m* enthält das Mittel der bei den Reihen I und II gefundenen Werthe *y*.

	x		y		
	I. $l=486^{mm}$	II. $l=362^{mm}$	I.	II.	*m*.
Kupfer	230	186	5,22	5,16	5,19
Kupfer-Zink $\frac{3}{1}$	264	472	1,70	1,63	1,665
Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$	408	371	2,14	1,91	2,02
Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$	413	374	2,01	1,81	1,91
Messing $\frac{2,1}{1}$	460	406	1,665	1,65	1,657
Zink	427	370	1,803	1,77	1,785
Zinn	—	377	—	1,11	1,11
Zinn-Wismuth $\frac{3}{1}$	—	555	—	0,589	0,589
Zinn-Wismuth $\frac{1}{1}$	—	650	—	0,286	0,286
Zinn-Wismuth $\frac{1}{3}$	—	743	—	0,129	0,129
Rose's Metall	711	682	0,213	0,208	0,211

Um die auf diese Weise erhaltenen Werthe mit den entsprechenden Werthen für die Wärmeleitung zu vergleichen und dabei die Fehler gleichmäfsig zu vertheilen, wurde die Summe der elektrischen Leitungsfähigkeiten *m* gleich der Summe der Leitungsfähigkeiten für die Wärme *c* gesetzt, und hiernach die Werthe *m* umgerechnet. In der folgenden Tabelle sind die so berechneten Werthe verzeichnet.

	Leitungsfähigkeit für	
	Wärme	Elektricität
Kupfer	73,6	79,3
Kupfer-Zink $\frac{8}{1}$	27,3	25,5
Kupfer-Zink $\frac{6,5}{1}$	29,9	30,9
Kupfer-Zink $\frac{4,7}{1}$	31,1	29,2
Messing $\frac{2,1}{1}$	25,8	25,4

	Leitungsfähigkeit für Wärme	Leitungsfähigkeit für Elektricität
Zink	28,1	27,3
Zinn	15,2	17,0
Zinn-Wismuth $\frac{3}{1}$	10,1	9,0
Zinn-Wismuth $\frac{1}{1}$	5,6	4,4
Zinn-Wismuth $\frac{1}{3}$	2,3	2,0
Rose's Metall	4,0	3,2

Mit Rücksicht auf die oben erwähnten Schwierigkeiten, welche in unseren Untersuchungen einer genaueren Bestimmung der Leitungsfähigkeiten in den Weg treten, dürften die vorliegenden Zahlenangaben wohl genügen, um folgende Resultate festzustellen:

1. *Die schon früher bei einer Reihe von Metallen gefundene Uebereinstimmung der Leitungsfähigkeiten für Wärme und Elektricität findet auch bei den Legirungen statt.*

2. *Die Leitungsfähigkeiten der Legirungen des Zinks und Kupfers sowohl für Wärme als auch für Elektricität, unterscheiden sich selbst bei einem bedeutenden Mehrgehalt an Kupfer nur wenig von der des schlechter leitenden Metalles, des Zinks. Die Legirungen des Zinns und Wismuths dagegen besitzen nahezu die aus ihrer atomistischen Zusammensetzung berechnete mittlere Leitungsfähigkeit.*

Einzelne Unregelmäfsigkeiten in den beobachteten Werthen, so z. B. die verhältnifsmäfsig geringe Leitungsfähigkeit des Messings, dürften wohl, auch abgesehen von den Beobachtungsfehlern, auf die Einflüsse der Structur zurückzuführen seyn.

Basel, den 15. Juli 1859.

III. *Ueber einige Antimon-Verbindungen; von R. Schneider.*

Im Folgenden theile ich die Resultate einiger Versuche mit, die schon vor längerer Zeit von Hrn. Kayser in meinem Laboratorium aufgenommen wurden, die aber erst jetzt von mir zum Abschlufs geführt worden sind. Dieselben beziehen sich hauptsächlich auf das Verhalten des Schwefelantimons und des Antimonoxydes gegen Chlorantimon.

Wird in siedendes Chlorantimon fein pulverisirtes Schwefelantimon eingetragen, so erfolgt Lösung; diese ist, wenn das Chlorantimon ganz frei von Salzsäure war, nicht von Schwefelwasserstoff-Entwickelung begleitet. Zur Lösung von 1 Theil Schwefelantimon sind etwa 14 bis 15 Theile reines Chlorantimon erforderlich. Die Lösung ist lichtbraun gefärbt und erstarrt beim Erkalten unter Knistern und schwacher Temperaturerhöhung zu einer gelben, durch und durch krystallinischen Masse. Giefst man vor dem völligen Erstarren den noch flüssigen Theil ab, so gelingt es bisweilen, vollständig ausgebildete Krystalle blofszulegen. Dieselben gehören dem 2 u. 2 gliedrigen Systeme an: sie sind rhombische Prismen, deren Endflächen durch ein makrodiagonales Doma zugeschärft sind.

Diese Substanz zieht, gleich dem reinen Chlorantimon, mit grofser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefst darin anfangs zu einer klaren, später zu einer trüben Flüssigkeit. Durch Zusatz von viel Wasser wird sie unter Abscheidung eines hellgelben Pulvers zersetzt. Bei anhaltendem Erhitzen wird sie zerlegt in sich verflüchtigendes Chlorantimon und zurückbleibendes schwarzes Schwefelantimon.

Behufs der Analyse wurde die Substanz mit mäfsig concentrirter Sodalösung digerirt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten (während dessen sich etwas Kermes abschied) mit Essigsäure schwach angesäuert, zur Entfernung kleiner Men-

gen aufgelösten Antimons mit wenig Schwefelwasserstoff-Wasser versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrat wurde, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaures Eisenoxyd, das Chlor auf gewöhnliche Weise gefällt. Der Rückstand auf dem Filtrum, der sämmtliches Antimon enthielt, wurde durch Salzsäure zersetzt und die mit Weinsteinsäure versetzte, verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. In dem erhaltenen Schwefelantimon wurde der Gehalt an Antimon durch Reduction im Wasserstoffstrome bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt und aus der mit Weinsteinsäure versetzten verdünnten Lösung die Schwefelsäure durch Barytlösung gefällt.

In einigen Analysen wurde der Chlorgehalt durch titrirte Silberlösung und chromsaures Kali bestimmt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1. Hr. Kayser fand 54,20 Proc. Antimon, 43,88 Proc. Chlor (Mittel aus 3 Bestimmungen) und 1,92 Proc. Schwefel (Mittel aus 4 Bestimmungen).

2. 0,893 Grm. einer anderen Darstellung gaben 1,597 Grm. Chlorsilber = 0,395 Grm. = 44,23 Proc. Chlor.

3. 1,517 Grm. gaben 0,818 Grm. = 53,92 Proc. Antimon.

4. 2,289 Grm. (einer besonderen Darstellung) gaben 0,291 Grm. BaO, SO_3 = 0,0399 Grm. = 1,74 Proc. Schwefel.

	Mittel aus den Analys. von Kayser. I.	II.	III.	IV.	Gesammt. Mittel.
Sb	54,20		53,92		54,06
Cl	43,88	44,23			44,06
S	1,92			1,74	1,83
					99,95

Das relative Verhältniſs der Aequivalente ist hiernach fast genau = 1 (S) : 4 (Sb) : 11 (Cl).

Es lieſse sich demnach die Zusammensetzung der fraglichen Substanz ausdrücken durch die Formel: $11\,SbCl_3, SbS_3$. Diese ist indeſs wenig wahrscheinlich. Ich gebe

der folgenden den Vorzug, weil sie einfacher ist und weil sie in zahlreichen Analogien Stützpunkte findet. Diese ist: $Sb S Cl_2, 3 Sb Cl_3$. Ihr entsprechen folgende Zahlen:

			gefunden.
4 Sb = 481,2	54,1 Proc.	Antimon	54,06 Proc.
11 Cl = 390,5	44,1 »	Chlor	44,06 »
1 S = 16	1,8 »	Schwefel	1,83 »
887,7	100		99,95

Die fragliche Substanz könnte bezeichnet werden als:

Antimonsulfochlorid - Antimonchlorid.

Da reines, wasserfreies Antimonchlorid sich in absolutem Alkohol ohne Trübung auflöst, so lag die Vermuthung nahe, dafs der vorigen Verbindung durch Behandeln mit absolutem Alkohol das Chlorantimon entzogen und ein Körper von der Zusammensetzung $Sb S Cl_2$ isolirt werden könne. Diese Vermuthung hat sich nun zwar nicht bestätigt gefunden, es hat sich aber doch gezeigt, dafs bei der Behandlung des obigen Präparates mit einem Ueberschufs von absolutem Alkohol eine andere Verbindung von Antimon, Chlor und Schwefel in einfachen Verhältnissen erhalten wird, die zu jener in einer bemerkenswerthen Beziehung steht.

Trägt man Antimonsulfochlorid - Antimonchlorid in einen Ueberschufs von absolutem Alkohol ein, so entsteht ein röthlich gelber amorpher Niederschlag, der nach dem vollständigen Auswaschen mit absolutem Alkohol (bei Luftabschlufs) nach der Formel $Sb Cl S_2, 3 Sb S_3$ zusammengesetzt ist. Der Alkohol nimmt dabei eine grofse Menge von Chlorantimon auf, aufserdem aber auch etwas Schwefelantimon (vielleicht eine Verbindung von diesem mit jenem in bestimmten Verhältnissen), denn Zusatz von viel Wasser scheidet daraus einen *lichtgelben* Niederschlag ab, in dem nachweislich Schwefel enthalten ist.

Es ist durchaus nothwendig, sich bei der Darstellung dieses Präparats des *absoluten* Alkohols zu bedienen und das Auswaschen damit in verschlossenen Gefäfsen durch Decanthiren auszuführen. Enthält der Alkohol Wasser oder

hat er Gelegenheit, solches aus der Luft anzuziehen, so geht basisches Chlorantimon mit in den Niederschlag ein und die Zusammensetzung desselben ist groſsen Schwankungen unterworfen.

Die nach diesem Verfahren erhaltene Substanz stellt nach dem Trocknen ein stark abfärbendes, röthlich gelbes Pulver dar, etwa von der Farbe des Quecksilberoxydes. Es ist durchaus amorph und erscheint unter dem Mikroskop vollkommen homogen. In Berührung mit verdünnter Salzsäure wird es in einigen Tagen so zersetzt, daſs schwarzes krystallinisches Schwefelantimon sich ausscheidet, während Chlorantimon in Lösung tritt. Weit schneller erfolgt diese Veränderung beim Erwärmen. Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt und löst die Substanz vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen unter Luftabschluſs zersetzt sie sich in sich verflüchtigendes Chlorantimon und zurückbleibendes schwarzes Schwefelantimon.

Die Analyse dieser Substanz ist ebenso ausgeführt worden wie die der vorigen Verbindung. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

1. 1,0015 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,208 Grm Chlorsilber = 0,0515 Grm. = 5,14 Proc. Cl und 0,694 Grm. = 69,29 Proc. Antimon

2. 0,421 Grm. gaben 0,0255 Grm. Schwefel und 0,586 Grm. BaO, SO_3 = 0,0805 Grm. Schwefel; also zusammen 0,106 Grm. = 25,18 Proc. Schwefel.

3. 0,2705 Grm. gaben 0,060 Grm. AgCl = 0,01484 Grm. = 5,49 Proc. Chlor.

4. 1,052 Grm. (einer anderen Darstellung, gleichfalls bei 100° getrocknet) gaben 0,231 Grm. AgCl = 0,057 Grm. = 5,41 Proc. Chlor.

In übersichtlicher Zusammenstellung also:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Sb	69,29				69,29 Proc.
S		25,18			25,18 »
Cl	5,14		5,49	5,41	5,34 »

Diese Zahlenverhältnisse finden ihren einfachsten Aus-

druck in der Formel: $SbClS_2, 3SbS_3$. Dieser entsprechen folgende Werthe:

			Gefunden.
4 Sb = 481,2	69,41 Proc.	Antimon	69,29
11 S = 176	25,53 »	Schwefel	25,18
1 Cl = 35,5	5,16 »	Chlor	5,34
692,7	100,00		99,81

Die Constitution dieser Verbindung ist also der der vorigen analog, nur dafs der Schwefel durch Chlor und das Chlor durch Schwefel vertreten ist. Sie kann bezeichnet werden als

Antimonchlorosulfuret - Antimonsulfuret.

Körper von ähnlicher Zusammensetzung scheinen vorübergehend gebildet zu werden bei der partiellen Fällung saurer Auflösungen von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoff. Duflos [1]) erhielt auf diese Weise einen solchen mit 5,242 Proc. Chlor und gab ihm die Formel $Sb\,Cl_3$, $10\,Sb\,S_3$. Es möchte indefs sehr schwierig seyn, auf diesem Wege Verbindungen von constanter Zusammensetzung darzustellen.

Gleich dem Schwefelantimon löst sich Antimonoxyd in siedendem Chlorantimon auf, etwa 1 Theil von jenem in 15 Theilen von diesem. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer perlgrauen, vollkommen krystallinischen Masse. Diese scheint nach der Formel $Sb\,O\,Cl_2$, $3\,Sb\,Cl_3$ zusammengesetzt zu seyn. Es gaben nämlich bei der Analyse 1,706 Grm. derselben 3,032 Grm. Chlorsilber = 0,750 Grm. = 43,96 Proc. Chlor und 0,934 Grm. = 54,75 Proc. Antimon.

Der Formel $Sb\,O\,Cl_2$, $3\,Sb\,Cl_3$ entsprechen folgende Zahlen:

			Gefunden.
4 Sb = 481,2	54,71 Proc.	Antimon	54,75 Proc.
11 Cl = 390,5	44,41 »	Chlor	43,96 »
1 O = 8	0,88 »	Sauerstoff	
878,7	100,00.		

1) Schweigg. Journ. Bd. 67, S. 269.

Die Verbindung ist also der Eingangs beschriebenen schwefelhaltigen analog zusammengesetzt und könnte bezeichnet werden als:

Antimonoxychlorid-Antimonchlorid.

Gegen absoluten Alkohol verhält sie sich indeſs jener nicht entsprechend: sie wird dadurch zersetzt unter Abscheidung eines weiſsen gelatinösen Niederschlages, der nach dem vollständigen Auswaschen (mit Alkohol) und Trocknen ein grauweiſses amorphes Pulver darstellt, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $Sb\,Cl_2\,O,\ 3\,Sb\,O_3$ ausdrücken läſst. Diese Substanz ist also identisch mit dem sogenannten Algarothpulver, dem man gewöhnlich die Formel $Sb\,Cl_3,\ 5\,Sb\,O_3$ giebt.

1,207 Grm. derselben gaben bei der Analyse:

0,568 Grm. Chlorsilber = 0,140 Grm. = 11,59 Proc. Chlor und 0,919 Grm. = 76,14 Proc. Antimon.

Der Formel $Sb\,Cl_2\,O,\ 3\,Sb\,O_3$ entsprechen folgende Zahlen:

				Gefunden.
4 Sb	= 481,2	76,11 Proc.	Antimon	76,14 Proc.
10 O	= 80	12,65 »	Sauerstoff	
2 Cl	= 71	11,24 »	Chlor	11,59 »
	632,2.	100.		

Man könnte demnach diese Substanz *Antimonoxychlorid-Antimonoxyd* nennen.

Die Zusammensetzung der hier beschriebenen Verbindungen hat auf den ersten Blick etwas Ungewöhnliches; indeſs fehlt es nicht an Analogien für dieselben.

Kürzlich hat William Wallace [1]) Substanzen dargestellt, die von ihm als chlorarsenige, jodarsenige und bromarsenige Säure bezeichnet worden sind. Die jodarsenige Säure konnte im isolirten Zustande nicht dargestellt werden; dagegen wurde beim langsamen Erkalten einer wässerigen

1) *Phil. Mag. T.* 16, *p.* 358 *u. T.* 17, *p.* 122.

Lösung von Jodarsen eine Verbindung erhalten, die nach der Formel $As\,J\,O_2$, $3\,As\,O_3$ zusammengesetzt war. Läfst man in dieser Formel As, J und O durch entsprechende Mengen von Sb, Cl und S vertreten, so erhält man die Formel:

$$Sb\,Cl\,S_2,\ 3\,Sb\,S_3;$$

Diefs ist die Formel der oben als Antimonchlorosulfuret-Antimonsulfuret bezeichneten Verbindung. Das erste Glied dieser Verbindung ($Sb\,Cl\,S_2$) ist bis jetzt nicht für sich erhalten worden; an der Existenz desselben kann indefs um so weniger gezweifelt werden, als die Zusammensetzung zahlreicher bekannter Verbindungen in einer ähnlichen Formel ihren einfachsten Ausdruck findet. Ich rechne dazu, aufser der chlor- und bromarsenigen Säure ($As\,Cl\,O_2$ und $As\,Br\,O_2$) von Wallace, eine grofse Zahl jener Substanzen, die Berzelius als basische oder schwefelbasische Chloride (res. Jodide) bezeichnet hat.

Die bisher gebräuchlichen Formeln für das basische Chlor- und Jod-Wismuth:

$$Bi\,Cl_3,\ 2\,Bi\,O_3$$
$$Bi\ \ J_3,\ 2\,Bi\,O_3$$

lassen sich vereinfacht auch so schreiben:

$$Bi\,Cl\,O_2$$
$$Bi\ \ J\,O_2$$

Die vor einigen Jahren von mir [1]) als schwefel- und selenbasisches Chlorwismuth beschriebenen Verbindungen:

$$Bi\,Cl_3,\ 2\,Bi\,S_3$$
$$Bi\,Cl_3,\ 2\,Bi\,Se_3$$

können in entsprechender Weise vereinfacht werden:

$$Bi\,Cl\,S_2$$
$$Bi\,Cl\,Se_2.$$

Diese vereinfachten Formeln geben über das chemische Verhalten der betreffenden Substanzen weit bessere Auskunft als die älteren. Sie lassen es z. B. nicht unerklärt, weshalb jene Körper durch kaltes Wasser gar nicht verändert werden, was doch, wenn $Bi\,Cl_3$ als solches darin enthalten wäre, wahrscheinlich der Fall seyn würde; sie

1) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 464 u. Bd. 94, S. 628,

lassen die einen als Wismuthoxyd, die anderen als Schwefelwismuth erscheinen, in dem ein Theil des Sauerstoffs resp. Schwefels durch Chlor oder Jod vertreten ist, ohne daſs dadurch im allgemeinen Character etwas geändert worden wäre. In der That ist das sogenannte schwefelbasische Chlorwismnth (nicht minder die entsprechende Selen-Verbindung) in seinen äuſseren Eigenschaften und seinem ganzen Verhalten dem Schwefelwismuth sehr ähnlich, während es mit dem Chlorwismuth auch nicht entfernt verglichen werden kann. Die Formeln $Bi\,Cl\,S_2$ und $Bi\,Cl\,Se_2$ werden hiernach gerechtfertigt erscheinen.

Schreibt man die Formel des sogenannten Algarothpulvers $Sb\,Cl_2\,O,\ 3\,Sb\,O_3$, wie es oben geschehen ist, so trägt man damit, meiner Ansicht nach, dem Character dieser Substanz weit mehr Rechnung als durch die bisherige Formel: $Sb\,Cl_3,\ 5\,Sb\,O_3$, die sich mit dem Verhalten der Substanz, durch kaltes Wasser nicht verändert zu werden, wenig in Einklang befindet.

Ich bin aus ähnlichen Gründen geneigt, den Verbindungen, die, wie H. Rose [1]) gezeigt hat, bei der partiellen Fällung von Quecksilberehlorid (Jodid-Bromid) durch Schwefelwasserstoff, oder wie ich[2]) später beobachtet habe, auch beim Auflösen von Schwefelquecksilber in schmelzendem Quecksilberchlorid (Jodid-Bromid) erhalten werden, anstatt des bisher bräuchlichen den folgenden formularischen Ausdruck zu geben:

$$Hg_3\,Cl_2\,S,\ 3\,Hg\,S\ \text{(anstatt}\ Hg\,Cl,\ 2\,Hg\,S)$$
$$Hg_3\,J_2\,S,\ 3\,Hg\,S\ \text{(anstatt}\ Hg\,J,\ 2\,Hg\,S)$$
$$Hg_3\,Br_2\,S,\ 3\,Hg\,S\ \text{(anstatt}\ Hg\,Br,\ 2\,Hg\,S)$$

Bekanntlich wird der ersten dieser Verbindungen durch kochendes Wasser, ja selbst durch kochende Salz- und Salpetersäure kein Quecksilberchlorid entzogen; dieſs möchte demnach schwerlich als solches darin enthalten seyn. Durch Königswasser dagegen wird die Verbindung zersetzt und sie schlieſst sich in diesem Verhalten dem Schwefelqueck-

1) Pogg. Ann. Bd. 13, S. 59.
2) Pogg. Ann. 1855 Maiheft.

silber eng an. Als solches, in dem ein Theil des Schwefels durch Chlor vertreten ist, erscheint die Verbindung in der von mir vorgeschlagenen Formel. Es ist beachtenswerth, dafs das erste Glied dieser Formel ($Hg_3\,Cl_2\,S$) dem ersten Gliede der Formel des Algarothpulvers ($Sb\,Cl_2\,O$) analog ist. Der O dieser letzteren ist durch die aequivalente Menge S und das dreiatomige Radical Sb durch 3 Aequivalente des einatomigen Radicals Hg vertreten.

Der Formel des Algarothpulvers ($Sb\,Cl_2\,O,\ 3\,Sb\,O_3$) schliefsen sich als analoge Verbindungen an das Antimonsulfochlorid-Antimonchlorid . . . . ($Sb\,Cl_2\,S,\ 3\,Sb\,Cl_3$)
und das Antimonoxychlorid-Antimonchlorid . . . . ($Sb\,Cl_2\,O,\ 3\,Sb\,Cl_3$).

Wollte man sich der Anschauungsform eines mechanischen Typus (im älteren Sinne des Worts) bedienen, so könnte man von bekannten Verbindungen folgende auf einen solchen beziehen:

$As\,J\,O_2,\quad 3\,As\,O_3$
$Sb\,Cl\,S_2,\quad 3\,Sb\,S_3$
$Sb\,Cl_2\,O,\quad 3\,Sb\,O_3$
$Sb\,Cl_2\,O,\quad 3\,Sb\,Cl_3$
$Sb\,Cl_2\,S,\quad 3\,Sb\,Cl_3$

Ich zweifle nicht, dafs zahlreiche Substanzen erhalten werden können, die sich dieser Reihe anschliefsen.

Berlin, im Juli 1859.

IV. *Widerlegung der Einwürfe R. Blum's gegen die paramorphe Natur des Spreusteins (Paläo-Natroliths), nebst einigen neueren Beobachtungen über dieses Mineral; von Th. Scheerer.*

Obwohl Blum [1]), in Folge der von mir über diesen Gegenstand beigebrachten Thatsachen [2]), theils sich nunmehr davon überzeugt hat, theils es nicht widerlegen kann:

a) dafs die im Norwegischen Zirkonsyenit eingewachsenen Spreusteinkrystalle, gegen Blum's frühere Behauptung, die äufsere Gestalt des Eläolith *nicht* an sich tragen;

b) dafs deren äufsere Form in einigen Winkeln Aehnlichkeit mit der Feldspathform besitzt, in andern Winkeln aber erheblich davon verschieden ist;

c) dafs ein analoges Form-Verhältnifs, sowohl in Bezug auf Aehnlichkeit als Verschiedenheit, auch zwischen Spreustein und Hornblende stattfindet;

d) dafs der Annahme einer pseudomorphosen Entstehung der Spreusteinkrystalle aus Feldspath- (oder aus Hornblend-) Krystallen, unter anderen damit nicht verträglichen Erscheinungen, der Umstand entgegentritt: Dafs die Spreusteinkrystalle mit Feldspath (sowie auch mit Hornblende), innig verwachsen, ja vollständig darin eingewachsen vorkommen,

so hat der genannte Forscher gleichwohl in einigen, neuerlich von ihm angestellten Beobachtungen hinreichende Veranlassung zu finden geglaubt, an seiner Ansicht von der pseudomorphosen Bildung der Spreukrystalle, d. h. von der allmählichen chemischen Veränderung betreffender Krystalle durch wässerige Infiltration, festhalten zu können.

Die Beobachtungen, welche Blum den obigen, von mir

1) Diese Ann. Bd. 105, S. 133 bis 144.

2) Ebendaselbst Bd. 89, S. 26 bis 38, Bd. 91, S. 385 bis 387 und Bd. 93, S. 95 bis 99.

bei Anwendung eines Materials von mehr als 60 Spreusteinkrystallen [1]) ermittelten, Thatsachen entgegenstellt, sind folgende:

α) Blum besitzt »einen kleinen Spreusteinkrystall, dessen Winkel 120° betragen und in dem noch ein Kern von *Eläolith* vorhanden ist.« Er bemerkt hierbei selbst: »Die übrigen Krystalle gehören allerdings einem anderen Systeme an, und können nicht Eläolith gewesen seyn.«

β) Er besafs ein etwa 1 Zoll langes und ½ Zoll im Durchmesser haltendes Bruchstück eines Spreusteinkrystalls, in welchem sich ein Kern von einem feldspathähnlichen Minerale befand. Durch Zerschlagen desselben und Abtrennen des Kerns von dem damit sehr fest verwachsenen Spreustein ward dieses Mineral isolirt, und zeigte nach einer von Dr. Carius damit vorgenommenen chemischen Analyse, annähernd die Zusammensetzung eines Oligoklases.

γ) Natrolith von spreusteinähnlichem Habitus kommt, worauf hingewiesen wird, auch in Gesteinen vor »in denen Jedermann (?) dessen Bildung auf wässerigem Wege anerkennen wird.« Ein solcher Natrolith bildet nämlich kleine eingesprengte Partien in den doleritischen Gesteinen von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl im Breisgau, von Eichelsachsen im Vogelsgebirge und von der Pflasterkaute bei Marksuhl; noch ausgezeichneter wird er in den Phonolithen von Aussig in Böhmen und Hohentwiel im Högau angetroffen.

δ) Natrolith von normalem Habitus, aufgewachsene rhombische Krystalle bildend, findet sich, als sogenannter Brevicit »in ebendemselben Zirkonsyenit, in welchem der Spreustein vorkommt. Scheerer erwähnt desselben nicht, er scheint ihm ein unbequemer Gast zu seyn, und so erfahren wir denn nicht, ob derselbe eingewandert oder aborigin sey.«

Diese vier Thatsachen, α bis δ, bilden die ganze oppo-

1) Diese Ann. Bd. 93, S. 95.

sitionelle Streitmacht, mit welcher Blum nicht etwa blofs gegen den Paläo-Natrolith, sondern gegen alle Mineral-Paramorphosen und den gesammten Plutonismus ins Feld rückt! Wir werden nicht nöthig haben, unseren Gegner auf so ausgedehntem Terrain zu bekämpfen, sondern können den Streit schon auf dem Gebiete des Spreusteins zu Ende führen. In Bezug auf dieses Mineral zieht Blum folgende Schlüsse aus den Thatsachen α bis δ.

Die im Norwegischen Zirkonsyenit eingewachsenen Spreusteinkrystalle seyen, zufolge der Beispiele β und α, Pseudomorphosen gewöhnlicher Art, und zwar gröfstentheils aus Oligoklas, mitunter aber auch aus Eläolith entstanden. Die Bildung dieser Pseudomorphosen durch wässerige Infiltration werde durch die beiden Arten des Natrolith-Vorkommens δ und γ, und aufserdem dadurch unterstützt, dafs normale Krystalle des gewöhnlichen Natroliths in der Nachbarschaft der Spreusteinkrystalle angetroffen werden (δ).

Wir wollen vorläufig die Richtigkeit dieser Schlüsse nicht näher prüfen, sondern zunächst ermitteln, zu welchem Resultat wir gelangen, wenn wir, die Blum'schen Ansichten vorläufig adoptirend, uns von denselben durch das Gebiet des Norwegischen Zirkonsyenits leiten lassen.

1. Angenommen, die Spreusteinkrystalle wären Pseudomorphosen nach Oligoklas, und diefs würde sich auf sämmtliche von mir untersuchte Krystalle dieser Art beziehen, so müfsten ursprünglich *Oligoklas*-Krystalle im *Feldspath* (Mikroklin) des Zirkonsyenits eingewachsen gewesen seyn. Dafs in manchen Silicatgesteinen zwei verschiedene Feldspäthe neben einander vorkommen, ist eine erwiesene Thatsache. Dafs Krystalle der einen Feldspathart in einer anderen Feldspathart eingewachsen seyn können, davon hat uns neuerlich Breithaupt[1]) einen interessanten Beleg im sogenannten Syenitporphyr von Altenberg gegeben, dessen Pegmatholith-Partien mitunter Oligoklas-Individuen enthalten, wobei Feldspäthe aber stets »in regelmäfsiger Weise

1) Berg- und hüttenm. Zeitung, Jahrg. 1858, S. 12.

mit einander verwachsen auftreten. Dafs jedoch Feldspathkrystalle *mit regellosen Axenrichtungen* in einem anderen Feldspathe vorkommen, hat man bisher nirgends beobachtet. In dieser regellosen Beziehung befinden sich aber, wie von mir an zahlreichen Belegstücken ermittelt wurde, die Spreusteinkrystalle zu dem umgebenden Feldspath (Mikroklin). Blum's Ansicht würde uns also nöthigen, anzunehmen: dafs zwei homöomorphe und überhaupt in jeder Beziehung so nahe mit einander verwandte Mineralien, wie die beiden Feldspathspecies Oligoklas und Mikroklin, aus ihrem ursprünglichen Gemenge *ganz unabhängig von einander krystallisirt* wären, was ebenso unwahrscheinlich *a priori*, wie ohne Stützpunkt *a posteriori* ist.

2. Wenn schon die Behauptung des Auftretens regellos eingewachsener Oligoklas-Krystalle im Kali-Natron-Feldspath (Mikroklin) eine starke Zumuthung an unseren mineralogischen Glauben genannt werden mufs, so wird diese Zumuthung noch gesteigert, indem wir es ruhig hinnehmen sollen: dafs jene Oligoklas-Krystalle durch einen Infiltrationsprocefs vollständig in Natrolith (Spreustein) umgewandelt wurden, während sich der umgebende Mikroklin, durch welchen die infiltrirte Flüssigkeit ihren Weg nehmen mufste, nicht im mindesten dabei veränderte!

3. Durch den erwähnten kleinen Krystall (α) sollen wir es nun aufserdem noch für erwiesen halten, dafs nicht blofs Oligoklas, sondern in einigen Fällen auch Eläolith in Natrolith umgewandelt worden sey. Sowohl aus

$$\left.\begin{matrix}\dot{\text{Na}}\\ \dot{\text{K}}\end{matrix}\right\}\dddot{\text{Si}} + \dddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}}^2 \text{ (Oligoklas)}$$

als aus

$$\left.\begin{matrix}\dot{\text{Na}}^2\\ \dot{\text{K}}\end{matrix}\right\}\dddot{\text{Si}} + 2\,\dddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}} \text{ (Eläolith)}$$

soll entstanden seyn

$$\dot{\text{Na}}\,\dddot{\text{Si}} + \dddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}} + 2\,\dot{\text{H}} \text{ (Natrolith).}$$

In Betreff des Oligoklases hätte diefs geschehen müssen 1) durch *Verlust* von 1 Atom $\dddot{Si}$ 2) durch Austausch von $\dot{K}$ gegen $\dot{Na}$ und 3) durch Aufnahme von 2 Atome $\dot{H}$. Man müfste sich diesen Procefs also gewissermafsen durch eine *Infiltration von Natronlauge* versinnlichen, welche eine *Defiltration von kieselsaurem Natron und Kali* zur Folge hatte.

In Betreff des Eläolith dagegen ist keine einfachere Annahme möglich als 1) die *Aufnahme* von 1 At. $\dddot{Si}$, 2) ebenfalls Austausch von $\dot{K}$ gegen $\dot{Na}$ und 3) Aufnahme von 2 Atomen $\dot{H}$. Diefs würde einer *Infiltration von kieselsaurem Natron* und einer *Defiltration von Natron und Kali* entsprechen.

Man ersieht hieraus, dafs zur Umwandlung des Oligoklases in Natrolith, hinsichtlich der Kieselsäure, gerade die entgegengesetzte Bedingung erfordert wird, als zur Umwandlung des Eläoliths in Natrolith. Es liefse sich also nicht einmal mit *einer* Wäsche fertig werden, sondern man müfste zwei verschiedene Processe statuiren, Infiltration von Natron und von kieselsaurem Natron, von denen der eine nur den Oligoklas und der andere nur den Eläolith verändert hätte. Oder wollte man vielleicht annehmen, dafs das vom Oligoklas defiltrirte kieselsaure Natron zugleich dem Eläolith infiltrirt worden sey? Solchenfalls wäre es unmöglich, dafs Spreustein neben unverändertem Eläolith vorkommen könnte; denn das vom Oligoklas defiltrirte kieselsaure Natron hätte ja eben auch den Eläolith in Spreustein umwandeln müssen. Dem gänzlich widersprechend findet man sehr häufig vollkommen frische und unveränderte Eläolithpartien unmittelbar neben Spreusteinkrystallen von der gewöhnlichen, oligoklasähnlichen Form. Lassen wir auch von den zwei Behauptungen Blum's zu seinem eigenen Besten, die eine ganz fahren, und beschränken uns darauf, blofs die Umwandlung des *Oligoklases* in Betracht zu ziehen, so bleiben die unter 1 und 2 angeführten Widersprüche übrig, und wir werden aufserdem noch die für einen Chemiker schwer begreifliche Natron- oder Soda-

Infiltration annehmen müssen, welche, bei ihren erstaunlichen und durchgreifenden Wirkungen auf den Oligoklas, ganz und gar keinen Einflufs auf den Mikroklin, den Glimmer, die Hornblende und viele andere Mineralien des Zirkonsyenits ausgeübt hätte.

Diese Betrachtungen dürften gewifs hinreichend seyn, zu zeigen, dafs der von uns versuchsweise eingeschlagene Weg rein *ad absurdum* führt; woraus folgt, dafs entweder die Blum'schen Schlüsse oder die Prämissen zu denselben unrichtig seyn müssen.

Der Hauptpunkt, von welchem Blum bei seinen Schlüssen ausgeht, besteht in der *angeblichen* Identität der äufseren Gestalt der Spreusteinkrystalle und der Krystallform des Oligoklases. Genauere Winkelmessungen in dieser Beziehung hat Blum selbst nicht angestellt, oder wenigstens nicht mitgetheilt. Er begnügt sich, einen älteren Ausspruch Dauber's [1]) zu citiren, der sich aber kaum zu Gunsten jener Identität verwenden läfst. Dauber erklärt nämlich: dafs, wiewohl die Form der Spreusteinkrystalle im Ganzen Uebereinstimmung oder doch eine gewisse Aehnlichkeit mit Feldspath zeige, die Frage in Betreff einer wirklichen Identität nur durch Messung besser ausgebildeter Krystalle entschieden werden könne, als ihm bis dahin zu Gebote standen. Derartige vollkommnere Krystalle waren es nun, welche ich meinen oben citirten Messungen zu Grunde legte. Die an den citirten Stellen darüber mitgetheilten Resultate stehen noch heute in unwiderlegter Thatsächlichkeit da. Nichtsdestoweniger habe ich mir, Blum's leeren Behauptungen gegenüber, die Mühe nicht verdriefsen lassen, einen grofsen Theil dieser Messungen vor Kurzem zu wiederholen und die daraus abgeleiteten Folgerungen von Neuem zu prüfen. Ich habe dabei keinen von mir begangenen Irrthum entdecken können: Die Krystallform des Spreusteins ist und bleibt eine von der des Oligoklases wesentlich verschiedene, obwohl zwischen beiden gewisse Aehnlichkeiten

1) Diese Ann. Bd. 92, S. 251.

stattfinden. Es genügt in dieser Beziehung, auf folgende Verhältnisse aufmerksam zu machen.

Die Form der Spreusteinkrystalle gewinnt nur dadurch einige Aehnlichkeit mit der Feldspathform, dafs man beim Spreustein eine *gewisse* Combination *auswählt* und sie mit der Feldspath-Combination $\infty P . P . 0 P . (\infty P \infty)$ vergleicht. Jedoch selbst in diesem *günstigsten* Falle weicht der Neigungswinkel der Hauptaxe zur Klinodiagonale bei beiden Mineralien um etwa 10° ab, indem er beim Oligoklas gegen 116°, beim Paläo-Natrolith nur $105\frac{1}{2}$° beträgt. Ziehen wir aber auch die zahlreichen anderen Combinationsflächen beim Paläo-Natrolith [1]) in Betracht, so häufen sich die charakteristischen Unterschiede zwischen beiden Krystallformen, und wir finden Flächen an dem Spreustein, die bisher an keiner Feldspathspecies beobachtet wurden Ich begnüge mich hievon ein senkrechtes Prisma $\infty P n$ zu nennen, an welchem $n > 1$; also ein *noch stumpferes Prisma als* ∞P, und zwar mit einem Winkel von 136°. Ueber solche Winkel-Differenzen (und gänzliche Combinations-Verschiedenheiten!) sucht Blum dadurch hinwegzukommen, dafs er dieselben für »eine Folge des Umwandlungs-Processes« beim Spreustein erklärt. Zur Unterstützung dieser originellen Ansicht bezieht er sich auf eine, bei der Form-Vergleichung der Pseudomorphosen des Prosopits von Schlaggenwalde mit denen von Altenberg, von mir selbst gethane Aeufserung: es könne zum Theil eine verschiedene Ausbildungsschärfe der pseudomorphen Gestalt an solchen Differenzen Schuld seyn. Abgesehen davon, dafs es sich hier blofs um Differenzen von 4°, nicht aber von 10° und 16° handelte, so ist überdiefs der Fall beim Prosopit gar nicht vergleichbar mit dem beim Paläo-Natrolith. Zunächst deswegen nicht, weil jene Schlaggenwalder und Altenberger Pseudomorphosen jedenfalls nicht von ein und demselben Mineral herrühren, sondern von zwei einander verwandten Mineralien, die wohl eine ähnliche, aber keineswegs eine identische Krystallform hatten. Demnächst aber bilden die

1) Diese Ann. Bd. 93, S. 95 bis 99.

Schlaggenwalder Prosopit-Pseudomorphosen aufgewachsene, freistehende Krystalle, in Gangräumen gebildet, wo sie mancherlei verändernden Einflüssen ausgesetzt waren, und daher auch meist mit rauher, sogar *inkrustirter* Oberfläche angetroffen werden; während die Altenberger Prosopit-Pseudomorphosen, innerhalb des sie umgebenden Eisenglanzes, worin sie stets eingewachsen sind, ihre ganze Formschärfe beibehalten. Dafs unvollkommne Krystalle der ersten Art nur approximative Winkelmessungen zulassen und bei ihrer Vergleichung mit scharfen Krystallen der letzten Art Winkel-Differenzen von 4° ergeben können, liegt auf der Hand. Die im Mikroklin eingewachsenen Paläo-Natrolith-Krystalle haben aber zum Theil dieselbe Schärfe wie die Altenberger Prosopit-Pseudomorphosen. Sie sind niemals aufgewachsen, sondern stets eingewachsen, und man kann die Winkel derselben eben so gut an ihnen selbst, wie an der von ihnen getrennten Mikroklinhülle messen. Die wiederholt und übereinstimmend an denselben beobachteten, wesentlichen Verschiedenheiten von der Oligoklasform lassen sich also nicht auf obige Weise hinwegdisputiren.

Gegen die Anwendung der Dauber'schen Messungen an Spreusteinkrystallen zu Gunsten der Blum'schen Hypothese, hat überdiefs neuerlich Dauber selbst entschieden protestirt [1]). Nach seinen wiederholten Messungen finden sogar bei *den* Spreusteinwinkeln, welche noch die *meiste Aehnlichkeit* mit Oligoklaswinkeln haben, solche Abweichungen statt, dafs Dauber mit Recht davon sagt: »die Annäherung ist roh genug.« Was soll man nun erst von denjenigen Winkeln sagen, wo sich *vier- bis fünfmal so grofse Differenzen* ergeben!

Doch nicht blofs durch erhebliche Winkelverschiedenheiten und eigenthümliche Combinations-Gestalten zeigen sich die Spreusteinkrystalle wesentlich verschieden von Oligoklaskrystallen, sondern auch durch den gänzlichen Mangel einer der häufigsten Feldspathflächen, nämlich $P\infty$ (x), sowie durch ihre gewöhnliche Axen-Verlängerung in der Rich-

1) Diese Ann. Bd. 106, S. 501.

tung der Combinationskanten von P mit $\infty P \infty$. Die meisten Krystalle haben in dieser Richtung einen säulenförmigen bis stängligen Habitus. Ich besitze deren, welche, obgleich an beiden Enden abgebrochen, über 8mal so lang als dick sind. Dieser eigenthümliche Habitus, bei dem Paläo-Natrolith normal, ist mir bisher von den Oligoklaskrystallen nicht einmal ausnahmsweise bekannt geworden.

Um uns einige dieser Verschiedenheiten vor Augen zu führen, habe ich den folgenden Figuren einen Oligoklaskrystall Fig. 1 und einen Spreusteinkrystall Fig. 2 neben einander gestellt, und zwar letzteren in derjenigen *ausgewählten* Combination, in welcher derselbe noch die *meiste* Aehnlichkeit mit Oligoklas besitzt. Die Flächen P und M befinden sich in beiden Krystallen in paralleler Lage. Die gewöhnliche säulenförmige oder stänglige Ausbildung der Spreusteinkrystalle in der Richtung der Combinationskanten von P mit $(\infty P \infty)$ (von o mit M) ist in Fig. 2 einigermafsen angedeutet.

Fig. 1.

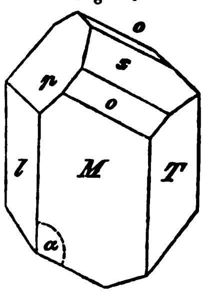
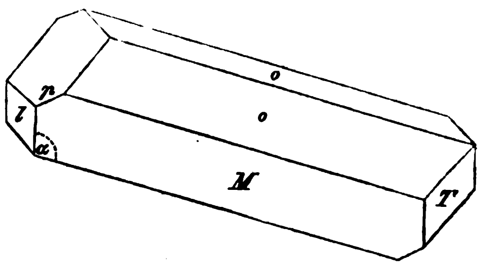


Fig. 2.



Beim Oligoklas $\alpha = 116°$, beim Spreustein $\alpha = 105\frac{1}{7}°$. Bei letzterem fehlt die Fläche $x = P \infty$ gänzlich. Von anderen wesentlichen Unterschieden war oben die Rede.

Nachdem es nun, sowohl von chemischer als von krystallographischer Seite, erwiesen ist: dafs die Spreusteinkrystalle ebenso wenig Pseudomorphosen nach Eläolith als nach Oligoklas (oder irgend einem derartigen Feldspath) seyn können, so ist dadurch die Blum'sche Hypothese beseitigt, während die von mir für die paramorphe Natur

des Spreusteins aufgestellten Gründe nach wie vor in Wirksamkeit bleiben. Somit wäre der Hauptzweck dieses Aufsatzes erreicht; doch will ich mir erlauben, bei dieser Gelegenheit noch einige meiner neueren Beobachtungen über Paläo-Natrolith hinzuzufügen, durch welche vermehrte Einsichten in das Wesen dieses interessanten Minerals gewonnen und auch die letzten Zweifel an seine paramorphe Natur gehoben werden.

Beitrag I. *Spreusteinkrystalle mit eingewachsenen fremden Mineralien.* Krystalle mit fremden Mineraleinschlüssen waren in neuerer Zeit vielfach der Gegenstand der Beobachtung. Es sind diefs grofsentheils der Pseudomorphose völlig unverdächtige Gebilde. Ich erinnere hierbei nur an die Glanzkobaltkrystalle (von Modum und Tunaberg) mit eingewachsenem Amphibol, Quarz u. s. w.; an die Turmalinkrystalle mit eingewachsenem Quarz und Feldspath; an die Epidotkrystalle mit Feldspath u. s. w. Mitunter bilden die eingeschlossenen Mineralien Kerne von relativ beträchtlichen Dimensionen innerhalb der einschliefsenden Krystalle. So findet man z. B. Turmalinkrystalle, durch deren fast ganze Länge ein Kern von Quarz oder Feldspath sich hinzieht, und zwar von demselben Quarz und Feldspath, in welchem die Krystalle eingewachsen sind. Eine gleiche Bewandtnifs hat es mit manchen Spreusteinkrystallen, in derem Inneren Feldspath, Hornblende, Thorit, Polymygnit u. s. w. angetroffen werden. Die Feldspathkerne erreichen manchmal eine beträchtliche Gröfse, ähnlich wie es bei jenen Turmalinkrystallen der Fall ist. Man überzeugt sich leicht, dafs die Blätterdurchgänge dieses eingewachsenen (inneren) Feldspathes in keiner gesetzmäfsigen Beziehung zu den Contouren des betreffenden Spreusteinkrystalls stehen; wohl aber pflegen sie mit den Blätterdurchgängen des äufseren Feldspaths, der den Spreusteinkrystall umschliefst, parallel zu seyn. Diefs rührt einfach daher, dafs — wie man an manchen Exemplaren beobachten kann — innerer und äufserer Feldspath an irgend einer Stelle des Spreusteinkrystalls mit einander in Verbin-

dung stehen, oder doch gestanden haben. Die mineralogische Identität des eingewachsenen und des umschliefsenden Feldspathes geht nicht allein aus ihrem durchaus gleichen äufseren Charakter hervor, sondern wird auch durch ihre gleiche chemische Zusammensetzung bestätigt, wie folgende von mir eingestellten Analysen darthun.

	(1)	(2)
Kieselsäure	66,03	65,68
Thonerde	19,17	19,53
Eisenoxyd	0,31	0,52
Kalkerde	0,20	0,22
Kali	6,96	6,93
Natron	6,83	7,11
Wasser (Glühverlust)	0,21	0,11
	99,71	100,10.

Spec. Gew. = 2,583, nach Breithaupt. — 2,580 nach meiner Bestimmung.

(1) ist die Zusammensetzung des äufseren, (2) die des inneren Feldspathes. Beide stimmen so genau unter sich, wie mit der von C. G. Gmelin gefundenen Zusammensetzung des Mikroklin von Laurvig und Fredriksvärn überein [1]), dafs die vollkommene Identität dieser Feldspäthe des Norwegischen Zirkonsyenits aufser Zweifel steht.

Die hierdurch erwiesene Thatsache: *dafs der als Matrix der Spreusteinkrystalle auftretende Feldspath* (*Mikroklin*) *mitunter zugleich auch als eingewachsener Kern in diesen Krystallen vorkommt*, weist bedeutsam genug darauf hin, wie unhaltbar eine Diagnose von Pseudomorphosen ist, welche sich blofs auf die in gewissen Krystallen vorkommenden fremdartigen Massen stützt.

1) Nach C. G. Gmelin:

Kieselsäure	65,90	—	65,18
Thonerde	19,46	—	19,98
Eisenoxyd	0,44	—	0,63
Kalkerde	0,27	—	0,48
Kali	6,55	—	7,02
Natron	6,14	—	7,08
Wasser	0,12	—	0,37

Beitrag II. *Vorkommen des normalen Natroliths in der Gegend von Brevig.* Seit mehreren Jahren sind schöne Natrolithkrystalle — ganz von der bekannten, normalen Beschaffenheit; farblos, durchscheinend bis durchsichtig, glasglänzend, spaltbar nach ∞P (91°); von der Länge eines Zolls und darüber — in bedeutender Anzahl durch Norwegische Mineralienhändler nach Deutschland gekommen. Viele davon sind abgebrochene gröfsere Individuen, andere bilden Krystall-Drusen oder eigentlich Krusten, an denen fast ohne Ausnahme das Gestein mangelt, auf welchem sie ursprünglich aufgewachsen waren. Als Fundort dieser Natrolithe wird stets kurzweg »Brevig« angegeben. Bereits während der letzten Jahre meines Aufenthaltes in Norwegen (bis 1847) sah ich Krystalle dieser Art in einigen Sammlungen, konnte aber keine nähere Auskunft über deren Fundort erhalten. Nach Exemplaren, die ich davon in neuester Zeit erhielt, ist jedenfalls soviel ausgemacht, dafs dieser Natrolith eine entschiedene Gangbildung ist. Er wurde auf den Wänden von Gesteinspalten — wahrscheinlich im Zirkonsyenit oder doch einer verwandten Gebirgsart — aus einer hier vorhandenen Solution krystallinisch abgesetzt. Ueber jene Gebirgsart vermag ich deswegen einstweilen nicht näher zu entscheiden, weil die beiden einzigen Stücke hiervon, die ich erst im vorigen Jahre durch Hrn. Zschau erhielt, sich in einem so veränderten Zustande befinden, dafs eine genaue Erkennung schwer fällt. Am unzweifelhaftesten lassen sich daran Zersetzungsreste von Feldspath und allenfalls von Hornblende erkennen. Derselbe Natrolith, welcher auf einer Gangspalte dieses Gesteins sich in schönen Krystallen abgesetzt hat, ist zugleich in das Gestein selbst eingedrungen, hat diefs mehr oder weniger zerstört und sich parasitisch darin angesiedelt. Aufser dem Natrolith kommt auch Flufsspath als inkrustirendes Mineral der Gangspalte vor. Beide Mineralien inkrustiren nicht blofs die Gangwände, sondern auch Bruchstücke von Krystallen, die sich in der Gangspalte befinden; so namentlich einen über 3 Zoll langen

und 1 Zoll breiten, zerbrochenen Krystall. In diesen ist der Natrolith ebenfalls eingedrungen und hat darin seine Säulchen und Nädelchen abgesetzt. Doch bei den beträchtlichen Dimensionen dieses Krystalls ist er nicht ganz seiner Herr geworden; der innere Theil desselben besteht aus noch ganz frischem Mineral, so dafs eine genaue Analyse damit vorgenommen werden konnte, welche folgende Zusammensetzung ergab.

		Sauerstoff	
Kieselsäure	55,31	28,71	
Thonerde	22,88	10,70	10,74
Eisenoxyd	0,14	0,04	
Kalkerde	0,35	0,10	
Magnesia	0,27	0,11	3,52
Natron	12,96	3,32	
Kali	Spur		
Wasser	8,18	7,27	
		100,09.	

Diefs ist die Mischung eines *Analcims*, dessen Sauerstoff-Proportion $\dddot{\text{Si}} : \dddot{\text{Al}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 8 : 3 : 1 : 2 = 28{,}71 : 10{,}77 : 3{,}59 : 7{,}18$ in gröfster Schärfe mit der durch die Analyse gefundenen übereinstimmt; ein Resultat, welches auch durch die hexaëdrische Spaltbarkeit unseres Minerals bestätigt wird. Nichtsdestoweniger haben die Contouren des Krystalls, soweit sie sichtbar sind, nicht die mindeste Aehnlichkeit mit denen eines Analcimkrystalls. Unser Krystall ist, wie ich schon anführte, dreimal so lang als breit; er ist *säulenförmig*. Seine Contouren erinnern an Feldspath. Sollte hier eine zwiefache Pseudomorphose vor sich gegangen, zuerst Feldspath in Analcim und dann dieser theilweis in Natrolith verändert worden seyn? In der That gewinnt eine solche Annahme an Wahrscheinlichkeit durch genauere Beobachtung des, die Gangwände bildenden Seitengesteins. Die Reste des hier noch vorhandenen Feldspathes sind von Analcim umgeben und zum Theil davon durchdrungen.

Nichts kann wohl mehr für die Aboriginität und paramorphe Bildung der Krystalle des Paläo-Natrolith (Spreu-

steins) im Zirkonsyenit sprechen, als das hier eben beschriebene Auftreten des gewöhnlichen Natroliths in Gangspalten. Beide Vorkommnisse geben uns ein instructives Beispiel von den *Contrasten* einer *plutonischen Massen-* und einer *neptunischen Gang-Bildung*. Auf der einen Seite: Spreusteinkrystalle und Spreusteinmassen, ringsum eingewachsen in völlig frischem Feldspath und Amphibol; in solcher Weise meilenweit im ausgedehnten Bezirk des Zirkonsyenits verbreitet. Auf der anderen Seite: Gebilde gewöhnlichen Natroliths, auf Gangspalten und deren nächste Umgebung beschränkt, von dem ganzen Gefolge zerstörender und neckischer Gnomen begleitet, die Feldspath und Hornblende entführen und dafür die Gangräume mit Analcim, Natrolith und Flufsspath bekleiden. Wer Augen hat zu sehen, wird in diesen und zahlreichen analogen Beispielen überzeugende Thatsachen für die Wahrheit der plutonischen Theorie erblicken. Seitdem ich daher genauere Kenntnifs besitze von dem interessanten Vorkommen des gewöhnlichen Natroliths in der Breviger Gegend, habe ich dasselbe stets als einen neugewonnenen Grund zu Gunsten des Plutonismus angeführt.

Diefs wird Mancher erinnern, dem ich meine Sammlung hierhergehöriger Mineralien zeigte; unter Anderen mein hochverehrter Freund, Geheimerath Mitscherlich, der mich im Jahre 1847 besuchte. In meinen früheren Abhandlungen über Spreustein konnte ich dieses Natrolith-Vorkommens aus dem einfachen Grunde nicht gedenken, weil ich so gut wie nichts davon wufste. Der Vorwurf, welchen mir Blum in seinem Einwande δ macht, als habe ich diese, für *meine* Ansichten so unzweideutig sprechende Thatsache geflissentlich verschwiegen, wird daher zu einer gegen Blum gerichteten Ironie! —

Es dürfte hier der geeignete Moment seyn, zu fragen: welche Art von Gebilde denn das 1 Zoll lange Bruchstück eines Krystalls gewesen seyn mag, auf welches sich Blum in seinem Einwurfe β stützt? Ohne es gesehen, geschweige denn näher untersucht zu haben, läfst sich schwer urthei-

len, ob hier ein Krystall vorliege, der in die Kathegorie meines Beitrags I oder II gehört. Ich muſs mich daher begnügen, auf einige eigenthümliche Umstände hierbei aufmerksam zu machen. Nach der Analyse von Carius bestand der, von einer jedenfalls spreusteinähnlichen Hülle umgebene Kern dieses Krystalls aus

		Sauerstoff	
Kieselsäure	60,39	31,35	
Thonerde	24,81	11,63	11,74
Eisenoxyd	0,38	0,11	
Kalkerde	2,45	0,73	3,53
Talkerde	0,78	0,31	
Natron	8,54	2,19	
Kali	1,75	0,30	
	99,10.		

Dieſs Sauerstoff-Verhältniſs entspricht nur annähernd einem normalen Oligoklas, welcher $\dddot{Si} : \dddot{Al} : \dot{R} = 9 : 3 : 1$ verlangt; während die Carius'sche Analyse gegeben hat 31,35 : 11,74 : 3,53, welches als gleich angenommen werden kann mit 31,35:11,76:3,92 = 8:3:1. Hiernach wäre dieser Feldspath kein Oligoklas, sondern ein *Andesin* [1]). Allein weder Oligoklas noch Andesin sind durch Säuren aufschlieſsbar, während Carius von diesem Minerale anführt, daſs es »durch Erwärmung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure *vollkommen* unter Abscheidung von *gallertartiger* Kieselsäure zerlegt« wurde. Ein solches Verhalten spricht mehr für einen Zeolith als für einen Feldspath. Wo wäre aber solchenfalls der Wassergehalt desselben geblieben? Sollte es ein Analcim seyn, der auf irgend eine Weise seines Wassers beraubt wurde? Denken wir uns den Analcim wasserfrei, dessen Zusammensetzung ich vorhin angab, so besteht derselbe aus:

1) v. Liebig, Wöhler und Poggendorff's Wörterbuch, Artikel Oligoklas.

Kieselsäure	60,18
Thonerde	24.89
Eisenoxyd	0,15
Kalkerde	0,38
Talkerde	0,30
Natron	14,10
	100,00

Kieselsäure- und Thonerde-Gehalt sind hier dieselben wie in unserem problematischen Mineral; nur sind in letzterem einige Procent Natron durch Kalkerde und Kali vertreten.

Auch der von Carius analysirte Spreustein, welcher die Hülle des räthselhaften Kernes bildete, hat eine ungewöhnliche Zusammensetzung, indem er etwa 3 Proc. mehr Wasser und 2 Proc. weniger Alkali enthielt, als bisher im Spreustein angetroffen wurden.

Beitrag III. *Ursache der Farbe des Spreusteins. Restbestandtheil des Norwegischen Zirkonsyenits.* Sehr selten kommt der Spreustein von rein weifser Farbe vor, fast immer ist er röthlich, bräunlich, braunroth oder röthlich braun gefärbt. In der Umgend von Sandfjord, Laurvig, Fredriksvärn, auf dem Festlande und den Inseln von Brevig fand ich blofs an ein Paar Punkten der letzteren Gegend schneeweifsen Spreustein. Durch mikroskopische Untersuchung überzeugt man sich, dafs nur der rein weifse Spreustein frei von mechanischen Einmengungen ist, während die andern Varietäten mehr oder weniger eines pulverförmigen Körpers beigemengt enthalten, der das Pigment dieser Spreusteine bildet. Es ist mir gelungen, diese färbende Substanz abzuscheiden und einer näheren chemischen Untersuchung zu unterwerfen.

Während sowohl der weifse Spreustein wie der farblose krystallisirte Natrolith, auf die gewöhnliche Weise durch erwärmte Salzsäure aufgeschlossen, eine völlig homogene, fast durchsichtige Kieselgallerte geben, zeigt sich diese Gallerte bei den gefärbten Spreusteinen stets mehr oder weniger durch ein darin suspendirtes, undurchsichtiges Pulver getrübt. Allein dasselbe ist weifs. Wird aber die Aufschliefsung nicht durch Salzsäure in der Wärme, sondern

durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt so zeigt das Pulver diejenige Farbe, welche der Spreustein zuvor besafs. Um es frei von aller beigemengten Kieselsäure zu erhalten, verfuhr ich folgendermafsen. Eine gröfsere Quantität (15 bis 20 Grm.) sehr fein geriebener Spreustein wurde in ein geräumiges Becherglas gebracht, und mit einem sehr grofsen Uebermaafs einer Salpetersäure übergossen, die zuvor mit 1 bis 2 Volumtheilen Wasser verdünnt war. Durch lebhaftes, längeres Umrühren wurde verhindert, dafs die Kieselsäure des allmählich zersetzten Spreusteins sich gelatinös abschied; sie wurde, bei hinreichendem Uebermaafs an verdünnter Salpetersäure, vollständig gelöst, während das färbende Pulver allein in der Flüssigkeit suspendirt blieb. Durch wiederholtes Decantiren und Auswaschen, zuerst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Wasser, und durch nachheriges Filtriren und Aussüfsen wurde das Pulver vollkommen rein erhalten. Von einer, durch fehlerhaftes Verfahren beigemengten Quantität gelatinöser Kieselsäure läfst sich dasselbe durch zweckmäfsige Behandlung mit verdünnter Kalilauge befreien.

Nachdem ich mir auf solche Weise gröfsere Quantitäten dieser Substanz von verschiedenen Spreusteinen verschafft hatte, wobei erstere stets die Farbe der letzteren, doch natürlich in dunklerer Nüance, besafs, untersuchte ich dieselbe näher, und fand, dafs sie stets aus Thonerde, Eisenoxyd, Wasser und etwas Kieselsäure bestand. Folgende beiden Analysen gaben das quantitative Verhältnifs dieser Bestandtheile an.

	a	Sauerstoff	b	Sauerstoff
Kieselsäure	1,58	0,82	0,82	0,42
Thonerde	76,75	35,88	82,56	38,59
Eisenoxyd	6,77	2,03	1,52	0,46
Wasser	14,70	13,07	15,00	13,33
	99,80		99,90	

Offenbar ersetzt hier die Kieselsäure einen entsprechenden Theil Thonerde — $2\dddot{Si} = 3\dddot{Al}$ —, wodurch, wenn man diefs in Rechnung bringt, die Sauerstoff-Proportionen

$$a)\ \dddot{R} : \dot{H} = 39{,}14 : 13{,}07$$

$$b)\ \dddot{R} : \dot{H} = 39{,}68 : 13{,}33$$

entstehen, welche beide identisch sind mit 3 : 1, also zur Formel des *Diaspor*

$$\dddot{Al}\ \dot{H}$$

führen. In der That zeigt das Pulver auch dieselbe Unlöslichkeit und Schwerlöslichkeit in Säuren wie der Diaspor. Von erhitzter Salzsäure wird nur der Eisenoxydgehalt desselben ausgezogen. Salpetersäure wirkt noch weniger. Dagegen kann es durch längeres Behandeln mit kochender concentrirter Schwefelsäure, sowie durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen und gelöst werden. In der Glühhitze entweicht der Wassergehalt desselben.

Die Quantität des beigemengten Diaspor variirte in den von mir untersuchten Spreusteinen zwischen etwa 4 und 7 Proc.; doch jedenfalls giebt es deren, die weniger, und andere, die noch mehr davon enthalten. Hierdurch ist es erklärlich, dafs die Analysen von Spreusteinen mitunter erheblich von einander und von der Zusammensetzung des reinen Natroliths abweichende Resultate geben. Diefs zeigt sich in folgendem Beispiel.

	A	*B*
Kieselsäure	47,16	44,50
Thonerde	26,13	30,05
Eisenoxyd	0,53	0,98
Kalkerde	0,53	0,83
Natron	15,60	13,52
Wasser	9,47	9,93
	99,42	98,81

A) Krystallisirter farbloser Natrolith von Brevig (von dem oben beschriebenen gangförmigen Vorkommen), nach einer von Hrn. Dr. Sieveking in meinem Laboratorium angestellten Analyse. *B*) Dunkel bräunlich rother Spreustein von einer Insel des Brevigfjord, nach meiner Analyse.

Derselbe enthielt $6\frac{2}{3}$ Procent des Diaspors *a* beigemengt. Bringt man diese in Abzug, so erhält man in 100 Theilen:

Kieselsäure	47,47
Thonerde	26,83
Eisenoxyd	0,60
Kalkerde	0,88
Natron	14,42
Wasser	9,61
	99,81

was genau mit der Zusammensetzung des Natroliths *A* übereinstimmt und mit grofser Schärfe zur bekannten Natrolithformel führt.

Was man *Brevicit* genannt hat (man sehe Naumann's und Dana's Mineralogie) ist nichts als ein an beigemengtem Diaspor reicher Spreustein.

Wir kommen nun zu dem anderen Theile unseres Beitrags. Unter »Restbestandtheil« einer Gebirgsart verstehe ich denjenigen Gemengtheil derselben, welcher nach der plutonischen Bildung und Abscheidung der componirenden Silicate als Rest übrig geblieben ist. Granit, Gneus, Glimmerschiefer und andere, gewissermafsen *acide*, Gesteine führen Quarz als Restbestandtheil bei sich. Anders ist es mit so *basischen* Gebirgsarten wie der Zirkonsyenit, in welchen nirgends eine Spur von freiem Quarz vorkommt und welche auch in ihren componirenden Silicaten eine gewisse Kieselsäurearmuth wahrnehmen lassen. Aber es wäre sehr merkwürdig, fast unbegreiflich, dafs die in diesen Gesteinen vorhandene Kieselsäure genau hingereicht hätte, sich mit allen betreffenden Basen zu verbinden, ohne dafs eine oder mehrere der letzteren als Restbestandtheile auftreten sollten. Jetzt wissen wir, dafs der bisher vermifste Restbestandtheil des Norwegischen Zirkonsyenits aus *Diaspor* besteht, und dafs dieser sich in dem verschiedenen Paläo-Natrolith versteckt hält. Ob er allein hier vorkomme oder auch noch in anderer Weise im Zirkonsyenit angetroffen werde, ist eine für spätere Untersuchungen offen bleibende Frage. Ebenso müssen künftige Forschungen feststellen, inwieweit die, in

gewissen basaltischen und ähnlichen Gesteinen vorkommenden Natrolithe (die aber zum Theil gar keine Natrolithe sind) als aborigine oder eingewanderte Mineralien betrachtet werden müssen. Die hier zu beantwortende Frage wird davon nicht berührt.

Schliefslich will ich noch in Kürze anführen, dafs auch der grüne und braune Eläolith des Norwegischen Zirkonsyenits ihre Farben einer mechanischen Beimengung von *Mineral*substanz verdanken, und dafs frühere Angaben, welche hier einen organischen Stoff vermutheten, auf Irrthümern beruhen.

V. *Ueber die Krystallform der salpetersauren Doppelsalze von Ceroxyd mit Ceroxydul, Lanthan-, Didymoxyd und Magnesia; von C. Rammelsberg.*

Wenn man die Oxalate der im Cerit enthaltenen Erden, oder das durch Glühen daraus bereitete braune Oxydgemenge mit Magnesia glüht und dann mit Salpetersäure behandelt, so erhält man, wie Bunsen gezeigt hat [1]), salpetersaure Doppelsalze in grofsen schönen Krystallen. Ist auch diese Methode zur Darstellung der Cerverbindungen nicht der längst bekannten Hermann's, nämlich der directen Behandlung jener Oxyde (oder nach ihrer vorgängigen Extraction mit verdünnter Salpetersäure) mit Schwefelsäure und Fällung des basisch schwefelsauren Oxydoxyduls in der Hitze vorzuziehen, so liefert sie doch eine neue Reihe von Doppelsalzen, die eine gewisse Aehnlichkeit mit den von mir untersuchten Sulfaten haben.

Die Krystalle der ersten Anschüsse sind hochroth, fast wie chromsaures Kali, die späteren gelb, und zuletzt ro-

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 105, S. 40.

senroth ins Amethystfarbige. *Alle diese Krystalle haben gleiche Form*, die Isomorphie der Nitrate von Ceroxydul, Lanthanoxyd und Didymoxyd beweisend. Obwohl sie oft sehr grofs ausfallen, so sind sie doch wegen ihrer Zerfliefslichkeit nicht genau zu messen; am wenigsten läfst sich entscheiden, welche Winkeldifferenzen jene drei Metalle hervorbringen. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf sehr intensiv gelbroth gefärbte Krystalle.

Sie gehören zur *rhomboëdrischen* Abtheilung des *sechsgliedrigen* Systems, und sind Combinationen der drei so häufig mit einander verbundenen Rhomboëder, von denen ich (Fig. 22 und 23 Taf. II) r als Hauptrhomboëder bezeichne, so dafs $\frac{r'}{2}$ das erste stumpfere und $^2r'$ das erste schärfere ist, wozu die Endfläche c tritt, welche oft vorherrscht, so dafs die Krystalle tafelartig werden.

Das Axenverhältnifs ist

$$a : c = 1 : 1{,}5390 = 0{,}6497 : 1.$$

Bezeichnet an einem Rhomboëder
$2A$ den Endkantenwinkel
$2C$ den Seitenkantenwinkel
α die Neigung der Endkanten zur Axe
γ die Neigung der Flächen zur Axe, so ist:

		Berechnet	Beobachtet
r	$2A =$		*82° 0′
	$2C =$	98° 0′	97 55
	$\alpha =$	48 23	
	$\gamma =$	29 22	
$\frac{r'}{2}$	$2A =$	109 46	
	$2C =$	70 14	
	$\alpha =$	66 30	
	$\gamma =$	48 23	
$^2r'$	$2A =$	67 2	66 54
	$2C =$	112 58	
	$\alpha =$	29 22	
	$\gamma =$	15 42	

	Berechnet	Beobachtet	
$r : c =$	119 22	119 20	
$\frac{r'}{2} : c =$	138 23	138 20	
${}^2r' : c =$	105 42	105 16	
$r : \frac{r'}{2}$ =	131 0	130 58	in den Endk.
$r : \frac{r'}{2}$ =	102 15	102 8	in den Seitk.
$r : {}^2r'$ =	123 31		in den Endk.
$r : {}^2r'$ =	134 56	135 0	in den Seitk.
$\frac{r'}{2} : {}^2r' =$	147 19	147 20	in den Seitk.
$r : \frac{r'}{2} =$	77 45	77 35	über c.

Die Flächen des ersten stumpferen sind häufig gekrümmt.

Nach der Analyse von Holzmann [1]) ist dieses Salz im lanthan- und didymfreien Zustande:

$$2\dot{Mg}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + \dot{Ce}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}{}^3 + 16aq.$$

oder

$$\left(3\left.\begin{matrix}\frac{2}{3}\dot{Mg}\\ \frac{1}{3}\dot{Ce}\end{matrix}\right\}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}{}^3\right) + 16aq.$$

Ganz dieselbe Form und Zusammensetzung zeigt das *Zink*doppelsalz. Dagegen hat das *Nickel*salz, obwohl es ebenfalls isomorph mit dem Magnesiasalze ist, angeblich eine andere Zusammensetzung. Das erstere folgt aus Messungen von Carius [2]), welcher tafelförmige Combinationen der Endfläche mit dem Hauptrhomboëder und dem ersten stumpferen beschreibt und findet:

$$\text{für } \frac{r'}{2}\; 2A = 110^\circ\ 46'$$
$$r : c = 119\ \ 55$$
$$\frac{r'}{2} : c = 139\ \ 24$$
$$r : \frac{r'}{2} = 100\ \ 56 \text{ in den Seitenkanten.}$$

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 321.
2) A. a. O. S. 352.

Während aber das Magnesia- und Zinksalz $= 2\dot{R} + \dot{C}e + \overset{\cdots}{\overline{Ce}} + 6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 16\,aq$ sind, berechnet Holzmann seine Analysen dieses Salzes zu $3\dot{N}i + \dot{C}e + \overset{\cdots}{\overline{Ce}} + 6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 25\,aq$. Seine rationelle Formel, in welche er Nickeloxydhydrat aufnimmt, ist ganz unwahrscheinlich, wie er selbst anerkennt, und es bleibt ferneren Versuchen vorbehalten, zu entscheiden, ob die Constitution dieses Salzes wirklich keine Analogie mit den übrigen habe, und ob vielleicht $\overline{Ni}$ ein Bestandtheil sey.

Auch ein Kali-Doppelsalz in gelbrothen sechsseitigen Prismen ist von Holzmann beschrieben und $= 2\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{C}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^3 + 3\,aq$ gefunden worden. Drückt man dasselbe durch

$$\left(3 \begin{matrix} \frac{2}{3}\dot{K} \\ \frac{1}{3}\dot{C}e \end{matrix}\right\} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^3 \Big) + 3\,aq$$

aus, so haben alle diese Doppelsalze, bis auf das Nickelsalz, die allgemeine Formel

$$(3\dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^3) + n\,aq$$

und erinnern an die von mir untersuchten Sulfate

$(3\dot{C}e\dddot{S} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\dddot{S}^3) + 18\,aq$ (*A*). Sechsgliedrig

$(\dot{C}e\dddot{S} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\dddot{S}^3) + 8\,aq$ (*B*).

$$\left(n \begin{matrix} \dot{K} \\ \dot{C}e \end{matrix}\right\} \dddot{S} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\dddot{S}^3 \Big) + n\,aq$$

$\left(5 \begin{matrix} \dot{A}m \\ \dot{C}e \end{matrix}\right\} \dddot{S} + \overset{\cdots}{\overline{Ce}}\dddot{S}^3 \Big) + 6\,aq$. Zwei- und eingliedrig.

VI. *Ermittelung krystallographischer Constanten und des Grades ihrer Zuverlässigkeit;*
von H. Dauber.

(Anschliefsend an die Aufsätze S. 267 und 343 Bd. CVII dieser Annalen.)

Im Folgenden werde ich wieder einige ältere Beobachtungen discutiren, zu denen ich während meines Aufenthalts in Göttingen durch Güte des Hrn. Prof. v. Waltershausen Gelegenheit fand. Sie betreffen die isomorphe Gruppe: Schwerspath, Vitriolblei, Coelestin. Die untersuchten Krystalle befinden sich in der im Universitätsgebäude aufgestellten Sammlung und sind bezeichnet wie unten angegeben. Ich bediente mich desselben Instruments wie später in Bonn und glaube nicht, dafs die zu fürchtenden Beobachtungsfehler weit aufserhalb der S. 107, Bd. CIII dieser Annalen festgestellten Gränzen fallen können, weil ich, damals noch weniger geübt in solchen Arbeiten, den erhaltenen Zahlen sehr zu mifstrauen geneigt war und deshalb denselben Winkel meist mehremale nach abgeänderten Methoden bestimmt habe.

Ich gebe den Grundformen die von Haüy gewählte Stellung, weil sie mir die naturgemäfseste zu seyn scheint und am wenigsten Anlafs zu Mifsverständnissen giebt. Hienach ist das Spaltungsprisma vertical also $= 1\,1\,0$ zu nehmen, die kürzere Diagonale auf den Beobachter gerichtet. Diese bezeichne ich mit $\sqrt{x}$, die längere mit 1. Die Abstumpfung der vorderen stumpfen Kante ist $a = 1\,0\,0$, die der rechts gelegenen scharfen Kante $b' = 0\,1\,0$, die Endfläche $c = 0\,0\,1$. Das auf die stumpfen Kanten aufgesetzte Horizontalprisma u mit einem scharfen Winkel von beiläufig 63° 38 (beim Schwerspath) über c setze ich $= 1\,0\,1$, so dafs dessen kürzere Diagonale $= \sqrt{x}$, die längere $= \sqrt{y}$ ist.

Die von mir untersuchten Krystalle haben folgende in Fig. 21, Taf. III, projicirte Flächen.

Schwerspath	Vitriolblei	Coelestin
$u = 1\,0\,1$	$m = 1\,1\,0$	$m = 1\,1\,0$
$d = 1\,0\,2$	$d = 1\,0\,2$	$d = 1\,0\,2$
$o' = 0\,1\,1$	$o' = 0\,1\,1$	$o' = 0\,1\,1$
$c = 0\,0\,1$	$y = 1\,2\,2$	$c = 0\,0\,1$
	$z = 1\,1\,1$	
	$r = 1\,1\,2$	

18. Schwerspath.

Die drei der Messung unterworfenen Krystalle tragen die Bezeichnung »Böhmen No. 1, 2, 3«. Sie sind sämmtlich in der Richtung der Queraxe also parallel der Kante $u d$ verlängert und am einen Ende durch die Flächen $\bar{O}' O'''$ zugeschärft, am anderen verbrochen. Der erste ist 20 Millim. lang und von 5 bis 7 Millim. Durchm., der zweite 19 Millim. lang von 2 bis $3\frac{1}{2}$ Millim. Durchm., der dritte 11 Millim. lang von 3 Millim. Durchm.

Taf. 1. Beobachtungsdata.

Krystall No. 1.

$u\ u'' =$	116°	21′	35″	Summe = 359° 52′ 41″
$\bar{u}\ \bar{u}'' =$	116°	16	27	
$u\ \bar{u}'' =$	63	40	56	
$\bar{u}\ u'' =$	63	33	43	
$\bar{d}\ \bar{d}'' =$	77	47	0	
$\bar{u}\ \bar{d}'' =$	97	1	59	
$\bar{u}''\ \bar{d}'' =$	19	14	4	
$\bar{o}'\ o''' =$	74	37	22	

Krystall No. 2.

$d\ d'' =$	77°	44′	11″	Summe = 360° 1′ 20″
$d''\ u'' =$	19	20	9	
$u''\ \bar{u} =$	63	37	18	
$\bar{u}\ \bar{d} =$	19	19	32	
$\bar{d}\ \bar{d}'' =$	77	44	49	
$\bar{d}''\ \bar{u}'' =$	19	17	17	
$\bar{u}''\ u =$	63	38	52	
$u\ d =$	19	19	12	

$\bar{o}'\,o''' =$	74°	38'	3"
$\bar{u}\,\bar{o}' =$	71	21	3
$\bar{u}''\,\bar{o}' =$	71	17	23
$\bar{d}\,\bar{o}' =$	61	50	57
$\bar{d}''\,\bar{o}' =$	61	50	50

Krystall No. 3.

$d\,c =$	38°	51'	38"	Summe = 360° 0' 33" (for the rows from $d\,c$ to $u\,d$)
$c\,d'' =$	38	52	37	
$d''\,u'' =$	19	18	3	
$u''\,\bar{u} =$	63	37	40	
$\bar{u}\,\bar{d} =$	19	19	2	
$\bar{d}\,\bar{d}'' =$	77	45	56	
$\bar{d}''\,\bar{u}'' =$	19	18	43	
$\bar{u}''\,u =$	63	37	33	
$u\,d =$	19	19	21	
$\bar{o}'\,o''' =$	74	37	54	
$o'''\,c =$	52	42	10	
$u\,o''' =$	71	20	11	
$u''\,o''' =$	71	17	41	
$\bar{u}\,\bar{o}' =$	71	21	8	
$\bar{u}''\,\bar{o}' =$	71	21	5	
$d\,o''' =$	61	50	27	
$d''\,o''' =$	61	51	7	
$\bar{d}\,\bar{o}' =$	61	50	32	
$\bar{d}''\,\bar{o}' =$	61	50	11	

Da die Differenzen unter diesen drei Reihen nicht gröfser sind als diejenigen, welche eine jede für sich betrachtet zeigt, so ist es erlaubt sie zu combiniren und würde für diesen Zweck zunächst erforderlich seyn die relative Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerthe festzustellen. Dieselbe ist von dem Spielraume der Winkelschwankungen

abhängig und nach meinen Erfahrungen an solchen Mineralien zu urtheilen, welche eine hinreichende Vervielfältigung der Beobachtungen gestatteten, für verschiedene Winkel keineswegs gleichbleibend anzunehmen. Dennoch ist es nöthig im vorliegenden Falle diese Annahme zu machen, da die geringe Zahl der Beobachtungen eine genügende Bestimmung nicht zuläfst. Hienach sind die Gewichte der vorstehenden Werthe sämmtlich $=1$, die Gewichte der auf irgend eine Weise von ihnen abhängigen aber gleich den umgekehrten Quadraten der Differentialquotienten derjenigen Functionen, welche diese Abhängigkeit bezeichnen. So folgt zunächst für die Zone *ac*, wenn die aus den Beobachtungen *ud* hervorgehenden Bestimmungen wegen ihres äufserst geringen Gewichts $=\frac{1}{144}$ übergangen werden.

Taf. 2.

		Gewicht.
ad = 51°	5′ 45″	3,36
	6 30	4,00
	7 2	4,00
	7 23	1,00
	7 36	4,00
	7 43	3,36
	7 51	3,36
	7 54	4,00
	7 55	3,36
	8 19	3,36
	8 22	1,00
	8 34	3,36
	9 41	3,36
	11 8	3,36

Mittel *ad* = 51° 7′ 57″ mit dem Gewicht 45.

Für die übrigen Zonen ergeben sich die Mittelwerthe:

$\bar{o}'o'''$	= 74° 37′ 37″ mit dem Gewicht	3
uo′	= 71 19 45	6
do′	= 61 50 42	6

Nun habe man als erste Näherung gefunden

$$x' = 0{,}6628$$
$$y' = 1{,}7221$$

und danach die der Messung unterworfenen Winkel berechnet, so bestehen zwischen der in Minuten ausgedrückten Differenz der erhaltenen Werthe gegen die beobachteten *ad* u. s. w. und den correspondirenden Aenderungen der Werthe x' und y' folgende Gleichungen.

Taf. 3.

$$+1267\,\Delta x - 488\,\Delta y + 51^\circ\ 7{,}'97 - ad = 0$$
$$-962\,\Delta y + 74\ \ 37{,}01 - \bar{o}'o''' = 0$$
$$-\ 631\,\Delta x + 455\,\Delta y + 71\ \ 21{,}95 - uo' = 0$$
$$-\ 547\,\Delta x + 548\,\Delta y + 61\ \ 50{,}48 - do' = 0$$

Man erhält daraus, nachdem man eine jede mit der Quadratwurzel aus dem Gewicht der Beobachtung multiplicirt hat, nach Methode der kleinsten Quadrate

$\sqrt{x} = 0{,}81391$ mit einem wahrscheinl. Fehler

$= 0{,}00014 = \frac{1}{5600}$ der Länge

$\sqrt{y} = 1{,}31188$ mit einem wahrscheinl. Fehler

$= 0{,}00019 = \frac{1}{6800}$ der Länge

$dd'' =$	77°	43′	55″	$w = 17''$
$\bar{u}u'' =$	63	37	55	16
$\bar{o}'o''' =$	74	38	2	29
$uo' =$	71	21	41	7
$do' =$	61	50	5	11

Kupffer hat zwei Krystalle aus der Auvergne gemessen[1]) bei denen die Flächen *o* vollständig, dagegen die

1) Dieselben scheinen sehr regelmäſsig ausgebildet gewesen zu seyn, denn ich finde den der Gewichtseinheit entsprechenden wahrscheinlichen Fehler = 15″, während er bei den von mir untersuchten Krystallen 58″ beträgt. Allerdings liegen jenem Werthe nur 9, diesem 30 Beobachtungen zum Grunde.

Flächen *d* nur am einen Ende des verlängerten Prisma *o* vorkommen, Behandelt man die Resultate dieser Messungen [1]) wie oben, so folgt

$$\sqrt{x} = 0{,}81479 \qquad w = 0{,}00006$$
$$\sqrt{y} = 1{,}31273 \qquad 0{,}00005$$

Diese Werthe weichen von den oben erhaltenen mehr ab als man den berechneten wahrscheinlichen Fehlern zufolge vermuthen konnte. Es ist möglich, dafs diese Differenz sich bei künftigen Untersuchungen constant erweist, doch dürfte eher zu erwarten seyn, dafs sie verschwindet wenn man Gelegenheit findet die Beobachtung auf eine gröfsere Zahl von Zonen und Individuen auszudehnen, indem dadurch solche Ungleichheiten, welche constante Abweichungen gewisser Winkel eines Krystalls hervorrufen können, wie namentlich die verschiedene Lage der Verwachsungsstelle, mehr und mehr in den Kreis der zufällig wirkenden Fehlerursachen gezogen werden.

19. Vitriolblei.

Zwei mit No. 1 und 2 bezeichnete Krystalle von unbekanntem Fundort, der erste von etwa 1, der zweite von 2 bis 7 Millim. Durchm. gaben folgende Resultate, welche den eben besprochenen Vorzug haben, dafs sie sich auf eine gröfsere Zahl von Zonen beziehen.

Taf. 4.

No. des Krystalls	Beobachtungsdata	Arithmet. Mittel
1	$m\,m''' = 76°\ 15'\ 2''$	
1	$m'\,m'' = 76\ \ 16\ \ 39$	
1	$m\,m' = 103\ \ 47\ \ 5$	$m'm'' = 76°\ 15'\ 15''$
1	$m''\,m''' = 103\ \ 43\ \ 35$	
1	$d\,c = 39\ \ 19\ \ 0$	$d\,c = 39\ \ 19\ \ 0$
2	$o'\,\bar{o}''' = 75\ \ 36\ \ 34$	$o'\,o''' = 75\ \ 36\ \ 34$

1) Preisschrift über genaue Messung der Winkel an Krystallen S. 72.

2	$y\ o' = 26^\circ\ 42'\ 43''$		
2	$y'\ o' = 26\ \ 43\ \ 12$		
2	$\bar{y}''\ \bar{o}''' = 26\ \ 41\ \ 42$	$y\ o' = 26^\circ\ 42'\ 37''$	
2	$\bar{y}'''\ \bar{o}'' = 26\ \ 42\ \ 50$		
1	$m'''z''' = 25\ \ 35\ \ 0$	$m z = 25\ \ 35\ \ 0$	
1	$r'''\ c = 46\ \ 10\ \ 16$	$r\ c = 46\ \ 10\ \ 38$	
1	$r''\ c = 46\ \ 11\ \ 0$		
2	$y'\ \bar{y}''' = 66\ \ 23\ \ 41$	$y'\bar{y}''' = 66\ \ 23\ \ 41$	
2	$y\ \bar{y}''' = 90\ \ 12\ \ 33$	$y'\bar{y}'' = 90\ \ 12\ \ 33$	
2	$m'\ y' = 37\ \ 50\ \ 15$		
2	$m'\ \bar{y}''' = 37\ \ 53\ \ 12$	$m\ y = 37\ \ 50\ \ 49$	
1	$m''\ y'' = 37\ \ 49\ \ 0$		
2	$m'\ o' = 60\ \ 45\ \ 32$	$m\ o' = 60\ \ 47\ \ 2$	
2	$m'\ \bar{o}''' = 60\ \ 48\ \ 32$		
2	$y'\ \bar{o}''' = 77\ \ 10\ \ 43$		
2	$y'\ \bar{o}''' = 77\ \ 10\ \ 31$	$y\ \bar{o}''' = 77\ \ 10\ \ 28$	
2	$\bar{y}'''\ o' = 77\ \ 10\ \ 9$		

Die nöthigen Fehlergleichungen sind:

Taf. 5.

Für die Näherung $x' = 0{,}6159 \quad y' = 1{,}6610$.

$$+2711\,\Delta x \qquad\qquad + 76^\circ\ 14',95 - m'm'' = 0$$
$$-1369\,\Delta x + 507\,\Delta y + 39\ \ 23,38 - dc = 0$$
$$-1002\,\Delta y + 75\ \ 37,02 - \bar{o}'o''' = 0$$
$$-1121\,\Delta x + 156\,\Delta y + 26\ \ 43,12 - y o' = 0$$
$$+673\,\Delta x - 403\,\Delta y + 25\ \ 35,75 - mz = 0$$
$$-863\,\Delta x + 517\,\Delta y + 46\ \ 13,63 - rc = 0$$
$$+738\,\Delta x - 948\,\Delta y + 66\ \ 24,04 - y'\bar{y}''' = 0$$
$$-1124\,\Delta x - 618\,\Delta y + 90\ \ 13,63 - y'\bar{y}'' = 0$$
$$+270\,\Delta x - 399\,\Delta y + 37\ \ 52,35 - my = 0$$
$$-965\,\Delta x - 217\,\Delta y + 60\ \ 48,38 - mo' = 0$$
$$-128\,\Delta x - 872\,\Delta y + 77\ \ 10,83 - y\bar{o}''' = 0$$

Führt man darin die Werthe der letzten Columne in Taf. 4 mit einem der Zahl der Beobachtungen proportionalen Gewichte ein und verfährt weiter wie bekannt, so folgt

$$\sqrt{x} = 0{,}78508 \qquad w = 0{,}00012 = \frac{1}{6500} \text{ der Länge}$$

$$\sqrt{y} = 1{,}28882 \qquad 0{,}00019 = \frac{1}{6800} \quad \text{»} \quad \text{»}$$

Kupffer [1]) hat zwei Krystalle der damals unter Bournon's Aufsicht stehenden öffentlichen Sammlung zu Paris untersucht, deren Fundort leider auch unbekannt ist. Ich stelle hierunter die von ihm erhaltenen Werthe mit den aus meiner Bestimmung folgenden zusammen.

	Beob. von Kupffer.	Berechn.	Diff.
$dd'' =$	78° 44',00	78° 45',62	+ 1',62
$dd'' =$	78 45,80		− 0,18
$m'''d =$	60 5,00	60 3',80	− 1,20
$m'''\bar{d} =$	119 55,00	119 56,20	+ 1,20

Die Differenzen sind nicht gröfser als sie zu erwarten waren, wenn man den beiderseits benutzten Krystallen eine gleich gute Ausbildung zugesteht, denn die wahrscheinliche Abweichung der Einzelbeobachtung aus den Daten der ersten Columne in Taf. 4 berechnet ist 1',21. Diefs giebt ein Recht Kupffer's Beobachtungen mit den meinigen zu combiniren. Den Gleichungen in Taf. 5 ist für diesen Zweck die folgende hinzuzufügen.

$$+ 1572\,\Delta x - 356\,\Delta y + 60^\circ\, 3',12 - m'''d = 0$$

Man erhält

$$\sqrt{x} = 0{,}78514 \qquad w = 0{,}00010 = \frac{1}{7800} \text{ der Länge}$$

$$\sqrt{y} = 1{,}28876 \qquad 0{,}00016 = \frac{1}{7800} \quad \text{»} \quad \text{»}$$

$m'm'' =$	76° 16' 26"	$w =$ 26"
$dc =$	39 22 35	14
$\bar{o}'o''' =$	75 37 7	26

1) Preisschrift S. 117.

$y o'$	$= 26°$	$42'$	$29''$	$10''$
$m z$	$= 25$	36	9	10
$r c$	$= 46$	13	7	13
$y' \bar{y}'''$	$= 66$	24	32	22
$\bar{y}' y''$	$= 90$	13	5	22
$m y$	$= 37$	52	32	10
$m o'$	$= 60$	47	53	12
$\bar{y} o'''$	$= 77$	10	50	23
$m''' d$	$= 60$	4	1	14

Es ist bemerkenswerth, dafs von den 27 Messungen, welche dieser Bestimmung zum Grunde liegen, 17 den gemessenen Winkel zu stumpf (die Neigung der Normalen zu spitz) geben und dafs die Summe der Abweichungen nach dieser Seite (= 1515″) das Dreifache der Abweichungen nach der anderen Seite (= 484″) beträgt. Ich sehe darin einen neuen Beleg für eine schon öfter von mir hervorgehobene Thatsache, dafs die Flächen aufgewachsener Krystalle stets in einer gegen den Fufspunkt mehr divergirenden Richtung aus ihrer idealen Lage abgelenkt sind[1]).

20. Coelestin.

Der untersuchte Krystall (No. 1 bezeichnet) ist aus Sicilien und von 2 bis 5 Millim. Durchmesser. Die Form ist die gewöhnliche dieses Vorkommens, ein verlängertes Prisma $o = 0\,1\,1$ mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten $c = 001$ einer auf diese aufgesetzten Zuschärfung $d = 102$ und einer auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Zuschärfung $m = 1\,1\,0$. Weil die Winkel an diesem Mineral viel bedeutenderen Schwankungen zu unterliegen scheinen als am Schwerspath und Vitriolblei (der wahrschein-

1) In den »Materialien zur Mineralogie Rufslands von Nik. v. Kokscharow«, die ich mir leider zur Zeit der Abfassung dieser Arbeit nicht verschaffen konnte, finden sich sehr werthvolle Beobachtungen an Krystallen vom Monte Poni, durch deren Zuziehung die Bestimmung noch sehr an Zuverlässigkeit gewinnen wird.

liche Fehler des Einzelresultats wurde zu 4′ bestimmt) und ich nur wenige Winkel messen konnte, so werde ich sogleich Kupffer's Beobachtungen [1]) an zwei Krystallen desselben Fundortes, deren einer (*X. b* bezeichnet) in der Pariser Sammlung befindlich vorzüglich schön seyn soll, hinzuziehen

Taf. 6.

Bezeichn. d. Kryst.	Beobachtungsdata.				
1	$mm''' =$	75°	52′	46″	
X. b	$mm''' =$	75	47	18	(Kupffer)
X	$mm''' =$	75	33	18	(Kupffer)
1	$o'\bar{o}''' =$	75	54	54	Summe = 360° 2′ 32″
1	$\bar{o}'o''' =$	75	55	36	
1	$o'o''' =$	104	6	46	
1	$\bar{o}'\bar{o}''' =$	104	5	16	
1	$m\bar{o}''' =$	61	1	5	
1	$m'''o''' =$	60	55	1	
1	$m'''\bar{o}' =$	60	54	46	
X. b	$md =$	59	54	30	(Kupffer)
X	$md =$	59	45	42	(Kupffer)

Taf. 7. Fehlergleichungen.

Für die Näherung $x' = 0{,}6047 \quad y' = 1{,}6409$

$$+2755\,\Delta x \qquad\qquad + 75\;\; 44',34 - m'm'' = 0$$

$$-1016\,\Delta y + 75\;\; 57,31 - o'\bar{o}''' = 0$$

$$-\;980\,\Delta x - 219\,\Delta y + 61\;\; 3,65 - mo' = 0$$

$$+1604\,\Delta x - 362\,\Delta y + 59\;\; 52,54 - m'''d = 0$$

Man erhält daraus, wenn man verfährt wie oben

$$\sqrt{x} = 0{,}77794 \qquad w = 0{,}00048 = \frac{1}{1600} \text{ der Länge}$$

$$\sqrt{y} = 1{,}28246 \qquad 0{,}00075 = \frac{1}{1700} \;\;\text{»}\quad\text{»}$$

1) Preisschrift S. 100.

$$mm''' = 75^0\ 45'\ 43 \quad w = 2'\ 3''$$
$$o'\bar{o}''' = 75\ 53\ 26 \quad 1\ 58$$
$$mo' = 61\ 2\ 20 \quad 0\ 52$$
$$m'''d = 59\ 51\ 58 \quad 1\ 21$$

Es kam mir bei dieser ganzen Untersuchung viel auf eine genaue Feststellung der möglichen Fehler der ermittelten Werthe an, weil dadurch gewisse Hypothesen über den Zusammenhang derselben mit physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgeschlossen werden. Von denen, welche man aufstellen kann, ohne den Beobachtungen ungerecht zu werden, ist die einfachste, dafs sich die Volumina der Grundformen des Schwerspath, Vitriolblei und Coelestin, dividirt durch ihre respectiven Atomvolumina verhalten wie

$$\frac{7}{4} : \frac{9}{5} : \frac{11}{6}$$

Es ist nämlich

	Atomgew.	Spec. Gew.	Atomvol.
Schwerspath	116,6	4,4822 [1])	26,01
Vitriolblei	151,5	6,3160 [2])	23,99
Coelestin	91,8	3,9620 [3])	23,17 [4])

1) Mittel aus vier Bestimmungen an Krystallen verschiedener Fundorte von G. Rose

4,4791 Champeix in der Auvergne
4,4794 Dufton in Westmoreland
4,4840 Przibram in Böhmen
4,4862 Silbach in Westphalen.

2) Mittel aus drei Bestimmungen

6,298 (nach Mohs)
6,300 (Filhol)
6,350 (Smith)

Nach der Zusammenstellung von Schröder (diese Annal. Bd. CVI, S. 246) dem ich hinsichtlich der Karsten'schen Angabe beipflichten mufs, da auch ich Karsten's Werthe in 12 Fällen, wo ich dieselben mit den Mittelwerthen der Resultate von mindestens vier Autoren vergleichen konnte, durchschnittlich (etwa um $\frac{1}{18}$) zu klein gefunden habe. Dafs Schröder von vorn herein für die gröfseren Werthe ein besonderes Vertrauen beansprucht, scheint mir indefs nicht gerechtfertigt, da es Um-

	Beob. Volumen	wahrsch. Fehler	Hypothet. Volumen	Diff.
Schwerspath	1		1	
Vitriolblei	0,94765	0,00036	0,94869	0,00104
Coelestin	0,93438	0,00086	0,93324	0,00114

stände giebt, welche auch nach dieser Seite bedeutende Fehler veranlassen können. So erhält man nach G. Rose (Liebig und Kopp Jahresbericht für Chemie und Physik 1847, S. 37) bei sonstiger Vorsicht ein stets höheres specifisches Gewicht je feiner der Körper vertheilt, je gröfser also seine Oberfläche ist. Es ist mir nicht bekannt, dafs diese merkwürdige Beobachtung erklärt oder weiter verfolgt wäre. Einige vergleichende Versuche, die ich selbst anstellte, indem ich das spec. Gew. sehr dünner Glasröhren bei wechselnder Anzahl und in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmte, scheiterten zuletzt an der Unvollkommenheit der Waage.

Bei dieser Gelegenheit wurde ich auf eine Methode der Dichtigkeitsbestimmung geführt, die ich, da sie mir sehr brauchbare Resultate gegeben hat und von Schröder nicht erwähnt wird, hier kurz beschreiben will. Ich fülle eine beliebige Quantität Krystalle, welche sich aus einer Lösung abgesetzt haben, während sie dieselbe nicht verlassen, in einen unten durch etwas Musselin verschlossenen Glascylinder, lasse denselben mittelst der Waage in der auf constanter Temperatur erhaltenen Lösung von bekanntem spec. Gewicht schweben und tarire, entleere ihn hierauf, so weit es ohne Umstände geht, in ein gewogenes an der Spitze durchstochenes Filter, bringe ihn wieder in die Lösung und substituire Gewichte. Inzwischen ist die Flüssigkeit von den Krystallen ziemlich abgelaufen. Sie werden noch nafs mit dem Filter gewogen, getrocknet und abermals gewogen. Von dem letztgefundenen Gewicht wird die aus der anhängenden Mutterlauge herrührende Quantität, welche sich bei bekanntem Gehalt der Lösung aus der vorhergehenden Wägung ergiebt, in Abzug gebracht um das Gewicht der auf die erste Wägung in der Flüssigkeit bezüglichen Quantität zu erhalten. Diese Methode hat den Vortheil, dafs sie, wenn man einer Krystallbildung an der Oberfläche der Flüssigkeit vorgebeugt hat, welche zu einem Herabreifsen von Lufttheilchen Veranlassung geben kann, die Abwesenheit von Luft im Innern und an der Oberfläche der Krystalle ohne die unangenehme Arbeit des Zerkleinerns, Auskochens und Rührens verbürgt. Dagegen kann sie möglicherweise mit einem aus der Attraction der Krystalle zu den festen Theilen der Lösung entspringenden neuen Fehler behaftet seyn, der untersucht zu werden verdient. Die Frage würde seyn ob, wenn die Temperatur längere Zeit constant erhalten war, so dafs ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist und weder ein Wachsen der Krystalle noch eine

Ich habe die Absicht andere isomorphe Gruppen in gleicher Weise zu untersuchen in der Hoffnung, daſs sich durch die Wiederkehr bestimmter Beziehungen das die Grundformen mit einander verknüpfende Gesetz endlich herausstellen wird [1]). Denn einzelne Wahrnehmungen der vorliegenden Art verlieren dadurch sehr an Bedeutung, daſs man die Fehlergränzen der vorhandenen Atomgewichts und Dichtigkeitsbestimmungen nicht kennt.

Auflösung stattfindet, die Flüssigkeit bis zur Oberfläche der Krystalle als homogen zu betrachten ist.

3) An Krystallen von Dornburg bei Jena nach Kopp, dessen Bestimmungen durchgängig mit groſser Sorgfalt angestellt zu seyn scheinen, da ich, als ich sie wie die Karsten'schen prüfte, keinen merklichen Ueberschuſs der positiven oder negativen Fehler und eine mittlere Abweichung von nur $\frac{1}{100}$ erhielt.

4) Diese Werthe verhalten sich wie

$$1 : 0{,}9221 : 0{,}8907$$

$$1 : 0{,}9220 : 0{,}8944 = \sqrt{20} : \sqrt{17} : \sqrt{16}$$

1) Ein Fall sey hier noch kurz erwähnt. Für Molybdänblei und Scheelit (diese Annalen Bd. CVII, S. 267) darf man das Verhältniſs der durch die Atomvolumina gemessenen Grundformen = 8 : 9 setzen.

VII. *Ueber die Zeitfolge und die Bildungsweise der näheren Bestandtheile der Meteoriten; von Freiherrn von Reichenbach.*

XII.

Wenn wir der Entstehung und Bildung der Meteoriten nachforschen, so können wir uns die Frage aufwerfen, ob denn die näheren Bestandtheile derselben alle *gleichzeitig* zusammengetreten seyen, um jene zu bilden, oder ob dieselben *ungleichzeitig* in Zeitintervallen einer nach dem andern sich dazu gesellt haben? Ob dem einen vor dem andern etwa Priorität zukomme oder nicht? welchen von beiden diese Priorität der Zeit zukomme, den mehr steinigen oder den mehr metallischen Bestandtheilen? ob die aus oxydirten und zusammengesetzten Steinsubstanzen bestehenden Aërolithen oder die regulinischen und einfachern Metallmassen die älteren seyn möchten? Wenn es gelänge in dieser Hinsicht zu einigem Aufschlusse zu kommen, so würden wir in unserer Kenntnifs von den Meteoriten um einen wesentlichen Schritt vorwärts gerückt, wir würden ihrer Entstehungsweise näher gekommen seyn.

Hierüber kann man weder von dem einen, noch von dem anderen Ende der Gesammtreihe der Meteoriten aus sich eine Ansicht bilden; an jenem hat man es blofs mit Stein ohne Metall, bei diesem nur mit Metall ohne Stein zu thun, an keinem von beiden sind Verhältnisse des einen zum anderen sichtbar, also auch keine Merkmale über relative Altersverhältnisse zu erlangen. Man mufs also sich an die Mitte der Reihe wenden, um zu sehen, ob hier vielleicht einiger Aufschlufs zu gewinnen sey. Da begegnen wir nun den aus Stein und Metall ziemlich gleichmäfsig gemengten Meteoriten von Atakama, Sachsen, Bitburg, Brahin und Pallas. An diesen Luftsteinen hat man es mit Bestandtheilen zu thun, die fast in allen Localitäten vorkommen, mit

Olivin und Eisen, und beide sind hier mit grofser Reinheit und Deutlichkeit ausgebildet. Betrachtet man die gegenseitigen Lagerungsverhältnisse derselben auch nur oberflächlich, so springt es in die Augen, dafs hier die Olivine selbstständig ausgebildete krystallinische Körper und, nach Mohs, zum Theil selbst an der Oberfläche regelmäfsig und vollständig entwickelte Krystalle sind. Das Eisen hingegen, obwohl seiner Textur nach auch krystallinisch, zeigt durchaus keine Selbständigkeit der Lagerung: im Gegentheile schmiegt es sich überall an die Olivine und ihre Gestalt an, umfängt sie, hüllt sie ein und dient ihnen zum Träger. Auf den ersten Blick erscheint das Eisen wie ein Kitt, welcher die Olivine zusammen zu halten bestimmt ist; er stellt sich wie das Cement in einem Conglomerate dar, das ältere feste Geschiebe in einen Klumpen zusammenbäckt. Das Altersverhältnifs läfst sich aus diesem Zustande, in welchem beide Hauptstoffe vorfindlich sind, mit Wahrscheinlichkeit ableiten. Die Olivine sind für sich ausgebildete feste Körper, auf deren Gestaltung das Eisen keinen wahrnehmbaren Einflufs genommen hat. Sie sind also von dem Eisen unabhängig entstanden. Umgekehrt das Eisen ist gänzlich ohne eigene äufsere Gestaltung und die Olivine haben unbedingten Einflufs auf dieses genommen, sie sind mafsgebend für seine Gestaltung gewesen; es hat sich ihren äufseren Formen gefügt und sich in gänzlicher Abhängigkeit ihnen und zwar ihnen ganz allein angeschmiegt. Es hat einen Act durchlaufen, in welchem es sich einem festen, selbstständigen, präformirten Körper, den Olivinen, als nachfolgendes Verbindungsglied anschlofs. In dem Conglomerate, das sie beide sofort ausmachen, hat also der Olivin erst fertig vorhanden seyn müssen, damit sich das Eisen nachfolgend um ihn herumlegen, die Zwischenräume zwischen jenem ausfüllen, seine Körner zusammenkitten und so aus den vielen losen Olivinpartikeln einen zusammenhängenden festen Stein ohne Unterbrechungen bilden konnte. Es ist also der Olivin, seiner Ausbildung nach, der ältere, und das Metall der jüngere Bestandtheil in den genannten fünf Meteoriten. Der

Pallasgruppe zunächst schliefsen sich einerseits, der Eisenseite zu, die Tolucesen, nämlich Tejupilco, Manji, Bata, Xiquipilco, Ocatitlan und Ixtlahuaca, andererseits, der Steinseite zu, der alleinstehende merkwürdige Hainholz an. Die Tolucesen sämmtlich kommen darin überein, dafs sie olivinigte und andere Steinmasse von erheblicher Gröfse, wie ich diefs in einer früheren Abhandlung auseinandergesetzt habe, ganz in Eisen eingehüllt besitzen. Hainholz aber habe ich, unter Beihülfe der Chemie, mechanisch zu zerlegen getrachtet. Es wurde ein Stückchen davon in Wasserstoffgas mit Kali bei gelinder Rothglühhitze geschmolzen. Die steinigen Bestandtheile wurden dabei theils mit dem Kali flüssig, theils trennten sie sich so vollständig von einander, dafs man sie herausschlemmen konnte. Es blieb nun das metallische Eisen unversehrt zurück in hakiger Gestalt, und nahm man es bei mäfsiger 20facher Vergröfserung unters Mikroskop, so hatte man das Bild des hakigen Eisens aller Meteoriten der Pallasgruppe vor Augen. Die Tolucesen sind also im Grofsen, Hainholz im Kleinen, die Ebenbilder der Erscheinungen, wie sie uns Pallas, Brahin, Bitburg u. s. w. bieten. Dasselbe haben wir Gelegenheit auf jedem Schnitte an den eisenreicheren Meteorsteinen mit blofsen Augen zu erkennen. Ist die Politur gut bewerkstelligt, so sieht man sehr deutlich, wie überall die feinen Eisenpartikeln die Steinsubstanz umhüllen und sich in die Fugen und spitzigsten Winkel zwischen ihr hineinlegen, nirgends aber umgekehrt, dafs die Steinsubstanz das Eisen umfänge. Davon geben Seres, Barbotan, Blansko, Heredia, Wesely, Charsonville, Erxleben, Richmond, Tabor, Timochin, Grüneberg, Divina in die Augen springende Beispiele. Und wenn wir mit dieser Aufklärung die eisenärmern Steinmeteoriten prüfen, indem wir sie unterm Mikroskope betrachten, so finden wir auch hier, dafs sie alle, soweit sie blank metallhaltig sind, nicht blofs ähnlichen Einbau, sondern auch alle die relative Lagerung und Gestaltung im kleinen Maafsstabe besitzen, welche die Glieder der Pallasgruppe und andere eisenreiche Aërolithen im Grofsen zeigen. Diefs nimmt an

Deutlichkeit zwar ab in dem Maafse, wie die verhältnifsmäfsige Menge des vorhandenen Metalls abnimmt, läuft aber als Gesetz durch den ganzen Umfang der Meteoritenerscheinung. Die Schlüsse also, zu welchen wir an gröfser gestalteten Meteoriten gelangten, sind wir auszudehnen berechtigt über alle Luftsteine und überall mufs *der Olivin oder die ihn vertretenden Steinsubstanzen der Zusammensetzung der Meteoriten als der ältere, das Metall aber, namentlich das Eisen mit seinen Legirungen, als der jüngere Bestandtheil betrachtet werden.*

Was ich hier von dem metallischen Eisen gesagt habe, gilt merkwürdiger Weise auch vom *Schwefeleisen.* Betrachtet man dieses genau in den Meteoriten von Pallas und Atacama, so findet man auf geschnittenen und gut polirten Stellen häufig gröfsere und kleinere Partien von Schwefeleisen, und zwar broncefarbig also im Zustande des Magnetkieses, nach Hrn. G. Rose auf der Stufe $\overset{\prime}{Fe}{}^{5}\,\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$ schön blank, aber ganz genau in der Weise eingelagert, wie das regulinische Eisen, so dafs für das Auge gar kein anderer Unterschied hervortritt als der der Farbe. Der Magnetkies umfafst die Olivinkörner ganz genau und schliefst sie ebenso ein, vollständig wie das Eisen diefs thut. Wo hiebei Eisen und Magnetkies mit einander zusammentreffen, da legen sie sich mit reinen Flächen an einander an, die im Querschnitt überall gerade Begränzungslinien darbieten, ohne in einander überzugehen oder irgend in welchen Conflict mit einander zu gerathen. Ganz dasselbe zeigt sich in Bitburg und zwar hier mitunter in so kleinem Maafsstabe, dafs man die feinen Linien des Magnetkieses mit dem Mikroskope suchen mufs. Brahin und Sachsen besitzen ohne Zweifel dieselbe Beschaffenheit; es war mir aber leider nicht vergönnt, die im Wiener kais. Cabinet befindlichen Exemplare hierauf untersuchen zu können. Aber auch bei den *Steinmeteoriten* stöfst man auf die nämlichen Verhältnisse. *Ensisheim* hat schöne Schwefeleisenflecke, die sich ganz marmorisch zwischen die rundlichen Steinmassen hineinfügen. Dasselbe sieht man auf den Schliffflächen von Hainholz, Barbotan u. a. m. Schwe-

feleisen also ganz ebenso wie das metallische Eisen legt sich in die Fugen zwischen die steinigen Bestandtheile der Meteorsteine hinein, umhüllt und umschliefst sie, und ist somit in gleicher Weise der jüngere Bestandtheil darin, wenigstens sicherlich bei *dieser* Art von Vorkommen.

Zu dessen Bekräftigung machen wir noch ferner die bemerkenswerthe Beobachtung, dafs während in Steinmeteoriten alle oxydirte Steinsubstanz in Trümmergestalt auftritt, alles entweder mehr oder minder geschiebartig abgerundete Körner, Kügelchen Knollen und Bruchstücke oder staubartiges Abreibsel ausmacht, nächst dem zackigen Eisen darin einzig der Magnetkies *nicht* als Abreibsel und *nicht* als abgerundetes Geschiebe erscheint, sondern meist in scharfkantigen oft sehr rein gestreiften, Krystallformen eingelagert vorkommt.

Wenn nun hier an der Hand der Beobachtung die Regel zur Gültigkeit gelangt ist, dafs in den Steinmeteoriten das Schwefeleisen später als die oxydirte Steinsubstanz, aber gleichzeitig mit dem metallischen Eisen auftritt; so bleibt uns noch das Verhältnifs der *Altersfolge zwischen Schwefeleisen und metallischem Eisen* näher zu untersuchen übrig, wenn Steinsubstanz dabei nicht in Complication ist und beide miteinander allein vorkommen, also in reinen Eisenmeteoriten. Sind sie alsdann auch gleichzeitig, oder sind sie ungleichzeitig in ihrem Auftreten? und welchen von beiden gebührt der Altersvorzug?

Auch hier werden wir uns an bestimmte Merkmale festhalten können. Nehmen wir zunächst den schönen Meteoriten von Zacatecas zur Hand, den uns Hr. Oberbergrath Burkart aus Mexico mitgebracht hat. Er besteht aus einer Zusammensetzung von vielen Wallnufs-grofsen Eisenbrocken. Aber diese Brocken sind durchsäet von zahlreichen, rundlichen und länglich rundlichen, öfters wurmförmigen Schwefeleisenkörpern von der Gröfse von Hanfsamen bis zu der von kleinen Erbsen. Alle sind abgerundet, nirgends eckig, und unvollkommen in Eisen eingeschlossen. Betrachten wir unseren Seeläsgen, unsern schönen Lenarto, dann

Arva, die Nordamerikaner Sevier, Caryfort und Cosby, so wie Tejupilco und Bata: in allen finden wir bis Wallnuſs groſse Magnetkiese von glatt abgerundeter Gestalt entweder völlig spärisch oder in Form von Kegelschnitten. Kleinere ähnliche Kiese zeigen Hauptmannsdorf, Tucuman, Bohumiliz, Carthago, Madoc, Schwetz, Elbogen, Chester, Claiborne, Lokport, Caille, Cap, Ruff, Putnam, Durango u. a. m. Kegelförmige Gestalten haben Rasgata, Seeläsgen, Ocatitlan, Bemdego, Ashville, Burlington, Senegal, Charlotte; aber alle sind an den Kanten abgerundet und sämmtlich in die Eisenmasse gänzlich eingeschlossen. Sie alle sind also Körper, die schon fertig und ausgebildet waren, als das Eisen um sie herumwuchs und sie in sich einschloſs. Nirgends und niemals stört die Entwicklung des Eisens die Ausbildung der Magnetkiesgestalt, immer aber ist die räumliche Ausdehnung des Eisens von den Kiesen bedingt, unterbrochen und daran gebunden. Daſs der Kies herauskrystallisirt wäre aus dem Eisen, etwa wie Leucit aus Laven, unterwerfe ich hier als chemishh undenkbar keiner Erörterung. Hier also ist unzweideutig *der Magnetkies das ältere, das Eisen aber das jüngere Glied der Zusammensetzung.*

Eine dem Schwefel ähnliche Rolle spielt in den Meteoriten der *Kohlenstoff.* Es ist auffallend, daſs unsere Chemiker uns kaum noch in einem Steinmeteoriten, etwa Madaras und Kakowa mit einem Minimum ausgenommen, Graphit mit Sicherheit nachgewiesen haben. Sollte keiner darin vorkommen? Dieſs ist etwas unwahrscheinlich. Oder sollte er ihnen bisher nur entgangen seyn? In Eisenmeteoriten tritt er desto häufiger und entschiedener auf. Ich besitze aus Cosby Wallnuſs groſse Stücke von Graphit, die beim Zertrümmern dieser lockeren Eisenmasse herausgefallen sind. Caryfort, Sevier, Seeläsgen, Arva besitzen groſse Knollen von eingeschlossenem Graphite. In Pallas habe ich Graphit aufgefunden. Er ist in Menge vorhanden in Ixtlahuaca und Ocatitlan, in Xiquipilco, Manji und Tejupilco, dann in kleineren Antheilen in Lokport, Bohumiliz und Carthago, und

in blätteriger Gestalt in Kamtschatka. In allen diesen Fällen ist er frei eingeschlossen in Eisen und zwar in den mehresten Fällen gepaart mit Schwefeleisen, öfters darin eingehüllt. Der Graphit theilt also mit diesem das Verhältnifs zum metallischen Eisen in den Eisenmeteoriten: das ist, er geht diesem in der Altersfolge voran und scheint fast coäv mit dem Magnetkiese. In Kohlengestalt und in der von Kohlenwasserstoff besitzen wir den Kohlenwasserstoff, besitzen wir den Kohlenstoff in Cosby zwischen den krystallinischen Eisenblättern, dann in den Steinmeteoriten von Alais, von Capland und neuerlichst nach der lehrreichen Untersuchung des Hrn. Wöhler in dem von Kaba. Aber in diesen letzteren Fällen läfst sich noch kein sicheres Urtheil über das relative Alter des Kohlenstoffs begründen. Wir müssen also bei der Erscheinung des Graphits in den Eisenmeteoriten stehen bleiben und hier sind wir auf sicherem Grund berechtigt zu sagen: *Der Graphit ist darin älter als das Eisen.*

Dafs der Graphit im Eisen isolirt vorkommt, eben so, dafs das Eisen neben dem Graphite immer kohlenstofffrei erscheint, wir also noch niemals im Meteoreisen die Verbindungen von Meteorstahl oder Meteorroheisen gefunden haben, verdient vielleicht hier als einigermafsen auffallend bemerkt zu werden. Der Grund hievon liegt zuletzt wohl eben darin, dafs der Graphit älter ist und bereits präformirt zur Zeit, als er mit dem Eisen kalt in Berührung kam, und dieser Umstand dient umgekehrt wieder zum Belege, dafs in der That der Graphit älter seyn mufs als das Eisen.

Welche Rolle ein dritter negativer Körper, das *Chlor* in den Meteoriten spiele, ist noch ununtersucht; wir wissen blofs, dafs es im Hainholz, im Tejupilco, im Claiborne, im Tazewell und anderweitig vorkommt; allein in welchen Verbindungen und Verhältnissen, das ist noch ganz im Dunkeln.

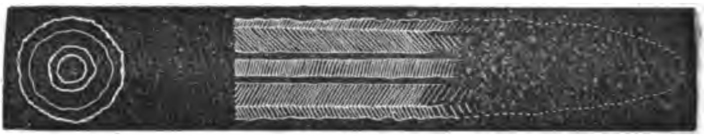
Noch nicht viel besser sind wir mit dem *Phosphor*, einer ebenfalls negativen Substanz, daran. Man hört zwar viel von Phosphornickeleisen reden, ja man hat ihm schon Namen

schöpfen wollen; allein ein Blick in meine chemische Tafel der Meteoriten zeigt, wie selten und wie wenig Phosphor bis jetzt in den Aërolithen wirklich nachgewiesen ist, so dafs wir noch nicht in der Lage sind, über seine allgemeine Vorkommensverhältnisse irgend ein reifes Urtheil fällen zu können.

Fassen wir das Alles schliefslich ins Enge zusammen, so gewährt es uns folgende Ergebnisse: *Die nähern Bestandtheile, aus welchen die Meteoriten zusammengesetzt sind, sind nicht von gleichzeitiger Herkunft, wenigstens nicht in Bezug auf den Aufbau der Meteoriten, den sie in ihrer Vereinigung zu einem Ganzen ausmachen. Es läfst sich deutlich nachweisen, dafs die Steinsubstanz darin, also die durch Sauerstoffgehalt negativen Bestandtheile, früher da waren, also älter sind, als die Sulfurete, der Graphit und das metallische Eisen, dafs diesen im Alter der Magnetkies und der Graphit folgt; und dafs erst zuletzt das metallische Eisen, der positive Bestandtheil, hinzutrat, sowohl in den Stein- als Eisenmeteoriten. Die Meteoritenbildung schritt also von den elektronegativen zum elektropositiven Bestandtheile fort.*

Fragt man nun weiter, auf welche Art die Natur diese Bildung in der angegebenen Zeitfolge vorgenommen habe, in welcher Weise sie dabei zu Werke gegangen und wie sie den Einbau eines Meteoriten endlich zu Stande gebracht habe, so habe ich in meiner vorangegangenen Abhandlung schon mehrfältig darüber Rechenschaft gegeben, dafs wir allen Anfang von Gaszuständen, (nicht von Nebeln wie Laplace) ableiten müssen. Wir haben jetzt lauter Krystalle vor uns; Nebel sind aber bereits ausgebildete sehr kleine fertige Körperchen, *sind schon* krystallisirt und krystallisiren nicht mehr. Nebel sind in unseren Köpfen, nicht in dem Urzustande der Natur. Wir müssen also zurück zum Zustand der Materie, ehe sie Nebel seyn konnte, bis dahin zurück, wo sie noch krystallisirbar war und das kann hier kein anderer seyn, als der der Gasform. Und da zeigt sich denn auch bei genauer Prüfung

der Meteoriten, dafs in der That kein anderer Zustand es war, aus dem sie hervorgingen, als eben der Gaszustand. Denn zuerst sehen wir die ältesten, die sauerstoffhaltigen Bestandtheile alle krystallisirt, oder doch krystallinisch, die Kügelchen, das Abreibsel, der Augit, Anorthit, Feldspath u. s. w. sind alle krystallinisch, der Olivin kommt bis zu den reinsten und vollendetsten Krystallformen vor. Dann ist das Schwefeleisen überall mit Blätterdurchgang ausgebildet. Ich erhielt aus einem grofsen Exemplar von Sevier ein Stück reines Schwefelseisen, so grofs wie ein halber Finger, es war beim Theilen herausgefallen und hatte die Gestalt eines Belemniten. Im Querschnitt, senkrecht auf die Axe geführt, zeigten sich deutlich concentrische Ringe; im Längsschnitt sah man wie diese stratenweise und schalig entlang dem ganzen Körper übereinander lagen. Der Fall kommt sicherlich selten genug vor, um einer Zeichnung werth zu seyn, die ich hier in folgender Figur beifüge.



Man erkennt daraus aufs klarste, wie das Schwefeleisen sich gebildet und krystallinisch schichtenweise um seinen Kern sich gelagert hat. Die Schraffirungen zeigen die verschiedenen Richtungen des Blätterdurchganges jeder Kiesschicht. Nur an der ersten dünnen Schicht um den Kern herum konnte ich die Blätterung nicht gewahren. Aber der ganze Kegel war ein unbestreitbares Erzeugnifs absatzweise fortgeschrittener freier Krystallisation.

Aber alles dieses wird vom *Eisen*, dem letzten Ankömmlinge, an Klarheit der Hergänge übertroffen. Am deutlichsten ist diefs wiederum in der Pallasgruppe ersichtlich. Der Zustand, in welchem das Eisen darin vorfindlich ist, deutet am vollständigsten zurück auf die Art und Weise seiner Herkunft. Es sind Stimmen laut geworden, welche gemeint haben, die Meteoriten seyen aus einer hohen Hitze, aus ei-

nem geschmolzenen Zustande hervorgegangen. Nichts kann irriger seyn als diefs und steht in geradem Widerspruche mit dem Thatbestande. Wäre Pallas oder Brahin tropfbarflüssig gewesen, so würde Olivin und Eisen niemals sich in eine gleichförmige Mengung geordnet haben. Das Metall würde zusammengegangen und vermöge seines dreimal so grofsen spec. Gewichts die losen Olivinkörner ausgeschieden und auf seine Oberfläche geschoben haben. Wir müfsten nach dem Schweregesetze einen Klumpen erhalten haben, dessen Korn eine Eisenkugel und dessen Oberfläche ein Glas- und Schlackengemenge von Silicaten wäre. Auf keine Weise könnten Schwefeleisen und Graphit sich darin in freiem Zustande erhalten haben. Es ist also aller Physik Hohn gesprochen, anzunehmen, ein Meteorit könnte jemals feuerflüssig gewesen seyn. Schon Prout hat diefs vor mehr als einem halben Jahrhundert bei Gelegenheit des Meteoriten von Sigena dargethan (Gilbert's Ann. Bd. 24, S. 261 ff.). Im flüssigen Zustande müssen freilich seine Elemente gewesen seyn, sonst hätten keine krystallinische Bildungen sich aus ihnen gestalten können, aber nicht im feuerflüssigen. Nun sehen wir aber am Eisen zuerst, dafs es in den Meteoriten überall ebenso krystallinisch ist, wie die steinige Substanz. Aber noch mehr: wir finden, wenn wir irgend einen Meteoriten aus der Pallasgruppe schneiden, poliren, und das polirte Eisen mit Säure anätzen, dafs es nach dem nämlichen Gesetze krystallisirt ist, wie die reinen Massen in den Eisenmeteoriten; dafs das Gesetz der Widmannstettenschen Figuren das ganze Eisennetz durchzieht, dieselben Legirungen da wie dort vorkommen und die Analyse dieses hakigen Eisens weist endlich nach, dafs es aus denselben Mischungstheilen qualitativ und quantitativ besteht. Was aber dabei entscheidend für seine Herkunft und Bildungsweise ist, das besteht darin, dafs die Eisenlegirungen *schichtenweise um die Olivine herum* sich geordnet haben. Wie mache ich diefs dem Leser deutlich, falls ich einen finde? ich bitte einen Jaspis, einen Agat, einen Onyx, oder eine Chalcedonkugel sich zu denken, welche auf Schnitt

und Schliff die bekannten sogenannten Fortificationszüge zeigen. Sie sind dadurch entstanden, dafs heifse kieselhaltige Wasser durchsickerten und in Drusen so lange an alle Wände verschiedene Kieselsinter absetzten, bis sie nach und nach davon vollgefüllt waren. Gerade so sieht das Eisen in den verschiedenen Meteoriten der Pallasgruppe aus. Die Kerne und Wände bilden die tesseralen und rundlichen Olivinkörner. Rund um sie her hat sich das Eisen hineingelegt. Alle Zwischenräume zwischen den Körnern sind mit Eisen ausgefüllt. Aber, wohlgemerkt, so, dafs unmittelbar in der Berührung mit dem Olivine eine weifsliche Eisenlegirung liegt. Dieser folgt eine zweite Schicht, welche genauer und anders schraffirt ist. Dann folgt eine dritte und endlich folgt eine dunkelgrau matte Füllung von Eisen. Diese verschiedenen Schichten liegen durchaus überall um die Olivinkörner gebändert herum und dadurch erzeugt sich auf jedem Schnitte das Bild der sogenannten Forticificationszüge. Wie kann nun das entstanden seyn? Ganz offenbar auf keine andere Weise, als dadurch, dafs der Olivin, ein Klumpen durch die eigene Schwere seiner Theile zusammengeballter Kügelchen, sich in einer Atmosphäre von Eisengas befand, und dieses schichtenweise sich in die Zwischenräume hinein langsam abgelagert, einkrystallisirt hat. Das ging so lange fort, bis die Zwischenräume alle ausgefüllt waren. Es *mufs* so gegangen seyn, weil es anders gar *nicht gehen konnte*. Die Thatsachen, die Art wie das Eisen zwischen die Olivine schichtig hineinkrystallisirt sich uns darlegt, sie blätterweise überkleidet, verräth den Hergang bei seiner Bildung. Es war eine successive Ablagerung von Eisenhaut auf Eisenhaut; jede folgende krystallisirte sich an die vorangegangenen an; dieser Vorgang waltete durch den ganzen Olivinkügelchenklumpen und in alle seine Zwischenräume und Winkel gleichförmig hinein; er mufs also ganz in einem Bade von krystallisationsfähiger Substanz, in einer Atmosphäre von Eisengas sich befunden haben, welche stufenweise die verschiedenen Legirungen in die Zwischenräume ablagerte. Dafs das Eisen

nicht zwischen die Olivine hineingeschmolzen worden seyn kann, habe ich dargethan, dafs es nicht hineingeprefst, nicht hineingequetscht worden seyn kann, zeigt sein Zustand, in welchem es symmetrisch um die Olivine herumgelagert ist, dafs es nicht krystallinisch vorgebildet sich darin hineingelagert haben kann, zeigt seine Schichtenbildung um die Steinkörner herum; es bleibt also nichts, als (ein Einkrystallisiren dazwischen hinein aus einem unbekannten, undenkbaren Medium oder aber) *die Krystallisation aus dem Gaszustande.* Soweit unsere Kenntnisse in Physik und Chemie bis heute reichen, scheint uns auch keine andere denkgesetzlich zulässige Annahme übrig zu bleiben, als diese letzte, die dann aber mit allen Thatumständen vollständig übereinstimmt.

Zu diesen Untersuchungen wird man sich immer zunächst am besten an die Pallasgruppe halten, bei welcher die Bestandtheile am reinsten und deutlichsten ausgeprägt sind. Aufserdem zeigt sie das Merkwürdige, dafs in ihr nirgends abgeriebene Geschiebe und folglich auch gar *kein Abreibsel* vorkommt, vielmehr aller Stoff darin in reiner primitiver Ausbildung vorhanden ist. Die Aufgabe läfst sich daher aus ihr mit einer Klarheit lösen, wie bei keiner anderen Meteoritengruppe. Von ihr aus ist es dann leicht, die Folgerungen auf die anderen Gruppen zu übertragen und sofort das ganze der Meteoritenerscheinung zu umspannen.

Ein eifriger Naturforscher hat mir noch den Einwurf gemacht, dafs ich zu weit gehe, wenn ich alles Ding am Ende aus Gaszustand ableite; es könnten ja die Meteoriten und Gestirne gleich fertig aus der Hand Gottes hervorgegangen seyn, denn wenn Gott Gas mit Kräften begaben könne, so könne er ja eben so leicht sie verbunden als feste Körper herstellen. Wer möchte dem widersprechen! Hat doch der liebe Gott grofsmächtige Elephanten, arge Tiger, Katzen, kluge und dumme Menschen, ganz fertig in die Welt gesetzt, warum nicht auch fertige Weltspäne; wie Chladni spricht! dawider ist gar nichts einzuwenden. Doch so lange wir sehen, dafs die Natur in der ganzen langen Reihe ihrer Erzeugnisse überall vom Einfachern zum Zu-

sammengesetztern fortschreitet, wollen wir es einstweilen noch versuchen, ihrer Spur, niedersteigend vom Zusammengesetzteren zum Einfacheren, nachzugehen und darin so weit einzudringen, als es menschliche Erkenntnifs mit menschlichen Geistesmitteln an der Hand fester physikalischer Gesetze vermag, und diefs reicht genau bis zu den Gaszuständen aller Materie, deren Wirksamkeit sich nirgends deutlicher ausspricht, als gerade in den Meteoriten, diesen primitiven Gebilden des Weltalls.

Die Antworten auf die im Eingange dieses Aufsatzes gestellten Fragen fallen also dahin aus:

1. Allen Thatsachen nach, die uns vorliegen, müssen wir schliefsen, dafs sämmtliche Elemente, welche an der Zusammensetzung der Meteoriten Theil nahmen, *im Ursprunge sich in Gasform befanden,* dann zu Krystallen zusammenthaten und zuletzt zu Meteoriten vereinigten.

2. Die verschiedenen näheren Bestandtheile der Meteoriten sind nicht gleichzeitig, sondern *zu verschiedenen Zeiten* zu einem Gesammtgebilde, zu einem Stein- oder Eisenklumpen, getreten.

3. Als das *älteste Glied* mufs man die ausgesprochenen *Olivine* und die sie in vielen Meteoriten vertretenden rundlichen und rundlichlänglichen Kügelchen ansehen, welche in der Benaresgruppe am reichlichsten, in der Mässinggruppe am deutlichsten ausgeprägt sind. Benachbart erscheinen verschiedene andere steinige Glieder, deren Altersfolge noch nicht ausgemittelt ist, z. B. die schwarzen Eisenoxydulkörner, die eine grofse Rolle spielen, der Augit, Labrador, Feldspath u. s. w.

4. Es folgt nun der *Magnetkies.* In den Steinmeteoriten ist er das *jüngere Glied,* in den Eisenmeteoriten ist er das *ältere.*

5. *Der Graphit* in den Eisenmeteoriten ist älter als das Eisen, und wie es scheint, auch älter als das Schwefeleisen darin.

6. Das *metallische Eisen mit dem Nickel ist das jüngste Glied* in der ganzen Zusammensetzung.

7. Die Steinmeteoriten sind insgesammt die älteren, die Eisenmeteoriten die jüngeren Gebilde.

8. Der *negative Sauerstoff* und seine Verbindungen, so wie der Kohlenstoff als Graphit zeigen sich im Allgemeinen als die *ältesten* Bestandtheile, und so lange jener vorhanden und wirksam war, verwandelte er auch das Eisen in Eisenoxyd; später, wo er nicht mehr wirksam und, wie es scheint, frei nicht mehr vorhanden war, traten die *positiven Metalle* regulinisch auf und beherrschten endlich die Bildungsvorgänge.

VIII. *Ueber das Unterniobfluorid; von H. Rose.*

Das Hydrat der Unterniobsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit großer Leichtigkeit in Fluorwasserstoffsäure auf, besonders wenn dieselbe rauchend ist. Aber auch die Lösung der Säure in der sehr concentrirten Fluorwasserstoffsäure setzt nach 24 Stunden keine Krystalle eines Fluorids ab. Erhitzt entwickelt sich aus der Lösung Fluorwasserstoffsäure und behutsam zur Trockniſs abgedampft, stöſst die trockene Masse beim stärkeren Erhitzen und beim Glühen unter starkem Decrepitiren dicke weiſse Dämpfe von Fluorid aus, endlich aber bleibt Unterniobsäure zurück, welche heiſs stark gelb erscheint (nach dem Erkalten weiſs wird), und ein etwas blätteriges Gefüge hat.

Die geglühte Säure löst sich zwar nicht in Fluorwasserstoffsäure auf; sie verbindet sich aber wenigstens zum Theil mit derselben; denn hat man die geglühte Unterniobsäure mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, das Ganze in einer Platinschaale bis zur Trockniſs abgedampft, und den Rückstand mit Wasser behandelt, so läuft beim Filtriren in einem Silbertrichter das Waschwasser etwas milchicht durchs Fil-

trum, und beim Glühen der getrockneten Säure entstehen weifse Dämpfe und es verflüchtigt sich Unterniobfluorid.

Wird geglühte Unterniobsäure in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, darin erhitzt und werden die Dämpfe in Wasser geleitet, so destillirt nur Fluorwasserstoffsäure über, und das Wasser enthält keine Unterniobsäure, auch wenn man in der Retorte das Ganze bis zur Trocknifs destillirt.

1,205 Grm. geglühter Unterniobsäure wurden mit rauchender Fluorwasserstoffsäure übergossen, und bei sehr gelinder Temperatur abgedampft. Die Säure hatte ihr Ansehen sehr verändert, und ein gummiartiges Ansehen angenommen. Beim Glühen entwickelten sich starke weifse Dämpfe, besonders beim Zutritt der Luft. Als nach längerem Glühen keine Entwicklung von Dämpfen mehr wahrzunehmen war, wog der Rückstand 1,182 Grm. Wurde derselbe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so konnten weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure wahrgenommen werden. Als die Schwefelsäure verjagt, und der Rückstand in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht worden, wog derselbe 1,165 Grm. Die geglühte Unterniobsäure hatte also durch die Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure 3,32 Proc. an Gewicht verloren.

Wird geglühte Unterniobsäure in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, und setzt man dann concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entwickeln sich schon ohne äufsere Erhitzung Dämpfe von Unterniobfluorid. Werden dieselben in Wasser geleitet, so scheidet sich Unterniobsäure aus. Wird aber die Platinretorte erhitzt, so hört die Entwicklung von Unterniobfluorid vollständig auf, und es destillirt dann nur Fluorwasserstoffsäure über. Durch den Einflufs der Schwefelsäure wird beim Erhitzen das Fluorid zersetzt, das sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserentziehung gebildet hat. Es ist diefs bei der Kieselsäure bekanntlich nicht der Fall, indem Fluorkiesel nicht durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird. Es wird aber dennoch schwer seyn, die Unterniobsäure von der Kieselsäure

durch Fluorwasserstoffsäure und nachherigem Zusetzen von Schwefelsäure von einander zu scheiden, da anfangs sich Fluorid des Niobs entwickelt, ehe die Schwefelsäure einwirken kann; man müfste die Operation in einer Platinretorte vornehmen, und die Unterniobsäure, welche sich anfangs aus dem übergegangenem Fluorid gebildet hat, noch besonders bestimmen.

Das Unterniobfluorid verbindet sich wie das Tantal- und Niobfluorid mit andern Fluormetallen. Es konnten indessen keine Verbindungen dieser Doppelsalze mit saurem Fluorkalium und saurem Fluornatrium erhalten werden.

Unterniobfluoridkalium. — Es wurde auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz des Tantal- und Niobfluorids dargestellt. Bei der verschiedenen Bereitung bildete es bald ein krystallinisches Pulver, bald krystallinische Schüppchen oder auch nadelförmige Krystalle.

Das bei 100° C. getrocknete Salz löste sich schon in einer sehr geringen Menge von heifsem Wasser auf, die Lösung trübte sich nach wenigen Minuten, die Trübung verschwand nicht durchs Erhitzen, auch nicht durch mehr hinzugefügtes Wasser, aber sogleich durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Erst wenn die Lösung abgedampft wurde und die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfing, schied sich Unterniobsäure aus, die sich aber wiederum vollständig löste, als noch weiter erhitzt wurde. Es wurde mit dem Erhitzen so lange fortgefahren, bis alle überschüssige Schwefelsäure fortgetrieben worden. Die erkaltete Masse wurde dann mit heifsem Wasser behandelt und die Unterniobsäure von dem schwefelsauren Kali getrennt.

Die Anschüsse von verschiedenen Darstellungen des Salzes gaben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 2,097 Grm. des krystallisirten lufttrockenen Salzes bis zu 120° C. erhitzt verloren 0,019 Grm., und wogen 2,078 Grm. welche durch die Untersuchung 0,845 Grm. Unterniobsäure und 1,517 Grm. schwefelsaures Kali gaben. Die Zusammensetzung des Salzes im Hundert ist daher:

Kalium	32,77
Niob	32,64
Fluor (als Verlust)	34,59
	100,00

Das Unterniobfluorid, welches in dem Salze enthalten ist, mufs der Unterniobsäure analog aus 2 Nb + 3 F bestehen. Dann nimmt das Niob im Salze 18,88 Fluor auf; das Kalium ist darin mit 15,77 Fluor verbunden. Das giebt 34,65, was ziemlich genau dem Verluste bei der Analyse entspricht. Jene Fluormengen verhalten sich nahe wie 5 : 6. Danach wäre die Zusammensetzung des Salzes $5\,KF + 2\,NbF^3$; aber es ist $2\,KF + NbF^3$ gemengt mit etwas (einem halben Atomgewicht) freiem Fluorkalium. Es ist mir diefs um so wahrscheinlicher, als das Salz bei 100° etwas Wasser verlor, das sehr häufig in dem Fluorkalium als Krystallwasser enthalten seyn kann.

II. 1,668 Grm. des Salzes von einer anderen Bereitung gaben durch die Analyse 0,721 Grm. Unterniobsäure und 1,120 Grm. schwefelsaures Kali. Bei einer Wiederholung der Untersuchung von dem Salze desselben Anschusses wurden von 1,664 Grm. der Verbindung 0,720 Grm. Unterniobsäure und 1,116 Grm. schwefelsaures Kali erhalten. Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes

	I.	II.
Kalium	30,09	30,09
Niob	34,71	34,73
Fluor (als Verlust)	35,20	35,18
	100,00	100,00.

Die Mengen von Fluor, welche mit dem Kalium und dem Niob verbunden sind, sind bei I 14,47 und 20,04 und bei II 14,47 und 20,07, was mit den Fluormengen, die sich aus dem Verlust ergeben, übereinstimmt. Es ist also auch dieses Salz $2\,KF + NbF^3$, gemengt mit KF, nur mit einer geringeren Menge als in dem Salze des ersten Anschusses.

III. 0,402 Grm. eines Salzes von einem anderen Anschusse gaben, als das Salz im Wasser gelöst, und die Säure durch Ammoniak gefällt worden, 0,178 Grm. Unter-

niobsäure und 0,256 Grm. schwefelsaures Kali. Das giebt im Hundert:

Kalium	28,50
Niob	35,57
Fluor (als Verlust)	35,93
	100,00.

Die Fluormenge, welche das Kalium und das Niob erfordern sind 13,71 und 20,58, die sich wie 2:3 verhalten. Hiernach besteht dieser Anschufs des Salzes aus reinem $2KF + NbF^3$.

Die Verbindungen des Fluorkaliums mit dem Unterniobfluorid röthen stark das Lackmuspapier. Im Platinlöffel erhitzt, schmelzen sie leicht, bleiben auch länger geschmolzen, als die Verbindungen des Fluorkaliums mit dem Tantalfluorid; sie färben dabei die Flamme violett, wie Kalisalze überhaupt. Nach langer Zeit werden sie unschmelzbar und blau, wie diefs auch bei den analogen Verbindungen des Tantals und des Niobs der Fall ist. Befeuchtetes Lackmuspapier wird dann gebläut.

Unterniobsäure mit saurem Fluorkalium im Platinlöffel geschmolzen wird blau, wenn sie so lange damit erhitzt wird, dafs das Ganze unschmelzbar geworden ist.

Unterniobfluoridnatrium. — Wie das Niobfluoridnatrium verbindet es sich mit Fluornatrium-Fluorwasserstoff, doch nicht in so einfachen bestimmten Verhältnissen, wie dieses Salz:

I. 3,039 Grm. von einem Salze, das nur zwischen Fliefspapier getrocknet worden, verloren durch Trocknen bei 100° 0,349 Grm. und wogen daher nur 2,690 Grm. Es wurden aus ihnen erhalten

Natrium	17,28
Niob	40,59
Fluor (als Verlust)	42,13
	100,00.

Die Mengen von Fluor, welche das Natrium und das Niob aufnehmen, sind 14,02 und 23,48. Es sind also 4,63 Fluorwasserstoff im Salze enthalten, die 4,4 Fluor entspre-

chen. — Das Salz besteht wesentlich aus $NaF + NbF^3$ mit $NaF + HF$, das in keinem bestimmten Verhältnisse zu ersterer Verbindung steht, und aufserdem ist noch NaF darin enthalten.

II. 1,101 Grm. des Salzes von einem andern Anschusse wurden mit Wasser gelöst, und mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Es geschah diefs eigentlich in der Meinung, dafs das Salz eine reine Verbindung von Fluornatrium mit Unterniobfluorid wäre, und ehe die Anwesenheit von saurem Fluornatrium darin bekannt war, weil sonst gewifs nicht dieser Gang der Untersuchung eingeschlagen worden wäre. Es entstand auch nur anfangs eine geringe Trübung, aber nach und nach erzeugte sich ein flockiger Niederschlag von schwach gelber Farbe, der auf einem Silbertrichter mit Wasser ausgewaschen wurde, zu dem etwas salpetersaures Quecksilberoxydul hinzugefügt worden war. Durchs Glühen hinterliefs derselbe 0,197 Grm. Unterniobsäure. In der filtrirten Flüssigkeit aber setzte sich durch die Länge der Zeit wiederum ein Niederschlag ab, der nach dem Glühen 0,170 Grm. Unterniobsäure hinterliefs. Aus der getrennten Lösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber entfernt; das Schwefelquecksilber hinterliefs nach dem Glühen 0,016 Grm. Unterniobsäure. Die Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure zur Trocknifs abgedampft, und noch 0,121 Grm. (im Ganzen also 0,504 Grm.) Unterniobsäure so wie 0,692 Grm. schwefelsaures Natron erhalten. Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

Natrium	20,43
Niob	36,78
Fluor (als Verlust)	42,79
	100,00.

Die Mengen des Fluors, welche im Salze mit Natrium und mit Niob verbunden sind, sind 16,60 und 21,27. Es sind also 4,92 Proc. Fluorwasserstoff darin vorhanden, die 4,67 Fluor enthalten. — Das Salz ist daher wie das vorige wesentlich $NaF + NbF^3$ mit $NaF + HF$, und enthält

aufserdem noch $\dot{N}aF$, aber doch nicht so viel, als nöthig ist, um die Verbindung $2\dot{N}aF + \dot{N}bF^3$ zu bilden.

III. 2,147 Grm. des Salzes von einem dritten Anschusse, bei 100° C. getrocknet, gaben 1,117 Grm. Unterniobsäure und 1,185 Grm. schwefelsaures Natron. Es sind daher im Salze im Hundert enthalten:

Natrium	17,91
Niob	41,78
Fluor (als Verlust)	40,31
	100,00.

Das Salz ist sehr ähnlich dem des ersten Anschusses, und mufs daher auch wie dasselbe zusammengesetzt betrachtet werden. Die Fluormengen, welche das Natrium und das Niob aufnehmen, sind 14,55 und 24,17.

Die Verbindungen des Fluornatriums mit dem Unterniobfluorid röthen befeuchtetes Lackmuspapier, schmelzen nicht im Platinlöffel erhitzt, rauchen dabei aber stark. Der Rückstand ist nicht blau, und bläut nicht befeuchtetes Lackmuspapier.

IX. *Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffes; von C. F. Schönbein.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Verhandl. der Naturforsch. Gesellschaft zu Basel, 1859.)

Nachdem einmal die Thatsachen ermittelt waren, aus denen ich den Schlufs ziehen zu dürfen glaubte, dafs der Sauerstoff in zwei thätigen Zuständen existiren könne, welche sich zu einander wie positiv zu negativ verhalten, so mufste ich für möglich, ja wahrscheinlich halten, dafs unter geeigneten Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, d. h. in seinen beiden gegensätzlichthätigen Zuständen: als ⊕ und ⊖ gleichzeitig auftrete, gerade so, wie die

beiden Elektricitäten, von denen nie nur die Eine hervorgerufen werden kann, ohne dafs nicht gleichzeitig auch die entgegengesetzte im aequivalenten Verhältnifs zum Vorschein käme. In wie weit die Ergebnisse meiner neuesten über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen die Richtigkeit einer solchen Vermuthung dargethan haben, werden die nachstehenden Angaben zeigen.

I. Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es dürfte zum leichteren Verständnifs der weiter unten beschriebenen Thatsachen dienlich seyn, wenn ich zuvörderst das charakteristische Verhalten eines aus wässeriger phosphorichter Säure und Wasserstoffsuperoxyd künstlich bereiteten Gemisches zu einer Reihe verschiedenartiger Substanzen näher angebe.

1) Besagtes Gemisch mit verdünnter Chromsäurelösung (1 Proc. CrO_3 enthaltend) zusammengebracht, färbt sich erst blau, entwickelt aber bald gewöhnliches Sauerstoffgas und wird dauernd grün in Folge der Bildung eines Chromoxydsalzes. Verdünnte phosphorichte Säure für sich allein reducirt die gelöste Chromsäure nicht, wie auch aus einem Gemisch beider Säurelösungen selbstverständlich kein Sauerstoffgas sich entbindet.

2) Das Gemisch entfärbt augenblicklich die Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung unter lebhafter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung eines Manganoxydulsalzes. Reine verdünnte phosphorichte Säure reducirt zwar auch die Uebermangansäure zu Oxydul, aber langsamer und natürlich ohne Entbindung von Sauerstoffgas.

3) Das Gemisch entwickelt mit Bleisuperoxyd gewöhnliches Sauerstoffgas unter Bildung eines Bleioxydsalzes.

4) Das stark mit Wasser versetzte Gemisch bläut den verdünnten Jodkaliumkleister nicht mehr für sich al-

lein (das concentrirtere Gemisch thut diefs), augenblicklich aber beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung (aus einem Theil krystallisirten Salzes und 500 Theilen Wassers bestehend). Natürlich bringt die reine verdünnte phosphorichte Säure diese Bläuung nicht hervor, und ich will bei diesem Anlasse die unlängst von mir gemachte Angabe in Erinnerung bringen, nach welcher die kleinsten im Wasser enthaltenen Mengen von HO_2 dadurch entdeckt werden können, dafs man einer solchen Flüssigkeit erst etwas verdünnten Jodkaliumkleister beimengt und dann einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zufügt. Im Falle der Anwesenheit schwächster Spuren von Wasserstoffsuperoxyd färbt sich sofort das Gemisch noch deutlich blau.

5) Das Gemisch, durch Indigolösung auch nur mäfsig stark gebläut, entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich, beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung aber augenblicklich.

6) Das Gemisch kann stundenlang auf einer Temperatur von 100° erhalten werden, ohne dafs es das Vermögen einbüfste, unter Mitwirkung einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung den Jodkaliumkleister zu bläuen.

7) Platinmohr, mit dem Gemisch in Berührung gesetzt, verursacht keine wahrnehmbare Sauerstoffgasentwikkelung; bei längerem Schütteln dieses Metallpulvers mit der Flüssigkeit geht jedoch deren Fähigkeit, unter Beihülfe der Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister zu bläuen, völlig verloren.

8) Das Gemisch kann tagelang mit fein zertheiltem Phosphor in Berührung stehen, ohne dafs es aufhört, den Jodkaliumkleister beim Zufügen von Eisenvitriollösung zu bläuen, bei noch längerem Zusammenstehen geht jedoch dieses Bläuungsvermögen verloren.

Sehen wir nun, wie die saure Flüssigkeit sich verhält, welche bei der Einwirkuug des Phosphors auf feuchtes atmosphärisches oder (mittelst der Luftpumpe) verdünntes

reines Sauerstoffgas entsteht, und in welcher die Chemiker bis jetzt nichts anderes als phosphorichte Säure nebst einiger Phosphorsäure gefunden haben.

Läſst man eine Anzahl zoll-langer Phosphorstücke von reiner Oberfläche, zur Hälfte in Wasser tauchend, bei einer Temperatur von 16 bis 20° in einer offenen Porcellanschaale 18 bis 24 Stunden liegen, so wird die vom Phosphor abgegossene saure Flüssigkeit folgende Reactionen zeigen.

1) Beim Vermischen der Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung färbt sie sich anfänglich etwas blau; es tritt jedoch sofort eine mehr oder minder reichliche Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases ein, je nach längerer oder kürzerer Einwirkung des Phosphors auf den atmosphärischen Sauerstoff, und nimmt das Gemisch, falls nicht zu viel Chromsäure angewendet worden, dauernd eine rein grüne Färbung an, welche von einem Chromoxydsalze herrührt, wie daraus erhellt, daſs sich aus der grünen Flüssigkeit Chromoxyd fällen läſst.

2) Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung wird durch unsere Flüssigkeit augenblicklich entfärbt unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung eines Manganoxydulsalzes.

3) Mit Bleisuperoxyd in Berührung gesetzt, entbindet die Flüssigkeit gewöhnliches Sauerstoffgas unter Bildung eines Bleioxydsalzes.

4) Die gehörig mit Wasser versetzte Flüssigkeit vermag für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister nicht zu bläuen (die concentrirtere thut dieſs); fügt man aber diesem Gemisch einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so tritt augenblicklich die tiefste Bläuung ein.

5) Die mit Indigotinctur gebläuete Flüssigkeit entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich, augenblicklich aber beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

6) Die Flüssigkeit kann stundenlang unter jeweiliger

Ergänzung des verdampften Wassers im Sieden erhalten werden, ohne das Vermögen einzubüfsen, den Jodkaliumkleister unter Beihülfe einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung zu bläuen.

7) Platinmohr in die Flüssigkeit eingeführt, verursacht keine sichtliche Entbindung von Sauerstoffgas, wird derselbe aber längere Zeit mit der Flüssigkeit geschüttelt, so verliert diese die Fähigkeit, den Jodkaliumkleister zu bläuen.

8) Die Flüssigkeit kann tagelang mit fein zertheiltem Phosphor in Berührung stehen, ohne die Fähigkeit zu verlieren, den Jodkaliumkleister mit Hülfe von Eisenvitriollösung zu bläuen, bei noch längerem Zusammenstehen wird jedoch dieses Vermögen eingebüfst.

Vergleichen wir das Verhalten unserer Flüssigkeit mit demjenigen des aus PO_3 und HO_2 künstlich bereiteten Gemisches, so zeigt sich zwischen beiden die vollkommenste Uebereinstimmung, welcher Gleichheit halber wir auch wohl zu dem Schlusse berechtiget sind, dafs in besagter Flüssigkeit HO_2 enthalten sey und somit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischem oder reinem Sauerstoffgase aufser phosphorichter Säure auch noch Wasserstoffsuperoxyd, und zwar unter geeigneten Umständen in merklicher Menge gebildet werde.

Ich will im Vorbeigehen bemerken, dafs es leicht ist, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche z. B. mit Kalipermanganatlösung vermischt, verhältnifsmäfsig wenigstens, viel Sauerstoffgas liefert, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Nachdem ich sechs Zoll lange und ziemlich dicke Phosphorstücke, zur Hälfte ihres Umfanges mit Wasser bedeckt, in einer entsprechend grofsen offenen Porcellanschaale bei einer Temperatur von 18° etwa zwanzig Stunden lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt hatte, entbanden zehn Cubikcentimeter der vom Phosphor abgegossenen und in einer graduirten Röhre mit Kalipermanganatlösung vermischten Flüssigkeit zwölf Cubikcen-

timeter gewöhnlichen Sauerstoffgases, was die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von Wasserstoffsuperoxyd anzeigt. Bei geeignetem Verfahren habe ich Flüssigkeiten erhalten, welche noch stärker als die eben erwähnte mit HO_2 beladen waren, und ich will bei dieser Gelegenheit noch nachträglich bemerken, dafs nur eine an Wasserstoffsuperoxyd verhältnifsmäfsig reiche Flüssigkeit durch verdünnte Chromsäurelösung noch merklich gebläut wird.

Es mag allerdings auffallend erscheinen, dafs neben der für leicht oxydirbar geltenden phosphorichten Säure Wasserstoffsuperoxyd, welches so bereitwillig die Hälfte seines Sauerstoffes an eine Reihe oxydirbarer Materien abgiebt, zu bestehen und sich zu bilden vermag, wie es auch sonderbar genug aussieht, dafs sogar Phosphor mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne dasselbe sofort zu Wasser zu reduciren. Indessen kennen wir bereits mehrere Thatsachen ganz gleicher Art, wie z. B. das ozonisirte Terpentinöl und den gleich beschaffenen Aether, in welchen Substanzen activer Sauerstoff neben sonst so leicht oxydirbaren Materien zu bestehen vermag.

Vor Allem mufs ich nun auf den bedeutsamen Umstand aufmerksam machen, dafs in dem Wasser, welches den der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzten Phosphor bespült, so lange auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd ($HO + \Theta$) sich auffinden läfst, als noch kein ozonisirter Sauerstoff (Θ) zum Vorschein gekommen, dafs aber bald nach merklich eingetretener Ozonisation von O auch HO_2 in dem besagten Wasser nachweisbar ist.

Dieses gleichzeitige Auftreten von Θ und $HO + \Theta$ läfst sich in folgender Weise leicht ermitteln. Man bringe einige (in mehrere Stückchen zertheilte) Gramme Phosphors von reiner Oberfläche in ein kleines Becherglas, dessen Boden mit so viel Wasser bedeckt ist, dafs letzteres einen Theil des Phosphors bespült. Ist die Temperatur 18 bis 20°, so kommt unter diesen Umständen bald ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein, wie man sich hievon durch ein befeuchtetes

Stück Jodkaliumstärkepapiers leicht überzeugen kann. Giebt man nun dem Wasser des Gefäfses eine kreisende Bewegung so, dafs die Flüssigkeit die Phosphorstücke bald bedeckt, bald davon wieder abläuft, und hat man diese Operation auch nur wenige Minuten lang fortgesetzt, so enthält jetzt das vom Phosphor abgegossene Wasser schon so viel HO_2, dafs dessen Anwesenheit mittelst verdünnten Jodkaliumkleisters und eines Tropfens Eisenvitriollösung nachgewiesen werden kann.

Ein solches gleichzeitiges Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes in der über dem Phosphor stehenden Luft mit dem Wasserstoffsuperoxyd in dem den Phosphor bespülenden Wasser mufs um so auffallender erscheinen, als nach meinen neueren Versuchen ⊖ und HO + ⊕ beim Zusammenschütteln in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen. Wie lange ich auch ozonisirten oder gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasser behandeln mochte, niemals ist es mir gelungen, dadurch selbst nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, welches negative Ergebnifs wohl zu dem Schlusse berechtiget, dafs das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Wasserstoffsuperoxyd weder aus dem gleichzeitig zum Vorschein kommenden ozonisirten, noch aus gewöhnlichem Sauerstoff entstanden sey, was übrigens schon der einfache Umstand unwahrscheinlich machen mufs, dafs der thätige Sauerstoff von HO_2 im ⊕-Zustande sich befindet, während der ozonisirte Sauerstoff = ⊖ und der gewöhnliche — O ist.

Kann aber HO + ⊕ nicht aus HO und ⊖ oder O sich bilden und ist es Thatsache, dafs nur dann Wasserstoffsuperoxyd sich erzeugt, wenn ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, so fragt es sich, in welchem ursächlichen Zusammenhange dieses gleichzeitige Auftreten von positiv- und negativ-activem Sauerstoffe stehe. Mit Bezug auf ⊖ und ⊕, welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftreten: ⊖ im freien Zustande und ⊕ an Wasser gebunden, ist es gewifs, dafs beide aus O entspringen, welche Thatsache meines Bedünkens zu der Annahme führen

mufs, dafs unter dem Berührungseinflusse des Phosphors der unthätige oder neutrale Sauerstoff chemisch entzweit, polarisirt, differencirt, in zwei gegensätzlich thätige Zustände versetzt werde, oder wie man sonst immer diesen merkwürdigen Vorgang bezeichnen mag.

Da das Wasser mit positiv-activem Sauerstoff verbindbar ist, so nimmt jene Flüssigkeit dieses $\oplus$ auch auf, um damit $HO + \oplus$ zu bilden, während der gleichzeitig auftretende negativ-active Sauerstoff seiner Gasförmigkeit halber theilweise in die über dem Phosphor stehende Luft als Ozon sich zertreut, dem gröſseren Theile nach aber sofort verwendet wird zur Bildung von phosphorichter Säure, welche obigen Angaben nach, wie auch der Phosphor selbst, mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne diesem sofort seinen thätigen Sauerstoff zu entziehen. Möglich, ja wahrscheinlich ist, dafs Antheile der unter dem polarisirenden Einflusse des Phosphors hervorgerufenen $\oplus$ und $\ominus$ sofort wieder zu O sich ausgleichen.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, sind die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors stattfindenden Vorgänge weniger einfach, deshalb aber auch interessanter, als man dieselben sich bisher gedacht, und sie haben mich aufs Neue überzeugt, dafs in ihnen ein chemisches Fundamentalphänomen uns vorliegt, welches einmal richtig und vollständig verstanden, nicht fehlen kann, zu einer namhaften Erweiterung der theoretischen Chemie zu führen.

Natürlich sind wir dermalen noch nicht im Stande, die nahe liegenden Fragen zu beantworten: auf welchem Grunde die $\oplus$- und $\ominus$-Zustände des Sauerstoffes beruhen, und wie der Phosphor den neutralen Sauerstoff polarisire. Das Einzige, was wir im Interesse der Wissenschaft für jetzt zu thun vermögen, ist, nachzuweisen, dafs die durch den Phosphor bewerkstelligte chemische Polarisation des indifferenten Sauerstoffes keine vereinzelte, sondern allgemeine Thatsache sey, und der Inhalt der nachstehenden Mittheilungen wird,

wie ich glaube, diesem nächstliegenden Ziele schon etwas näher uns bringen.

II. Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dafs wie der Phosphor, so auch der Aether langsam verbrennen kann, und bald nachdem ich ermittelt hatte, dafs bei der langsamen Verbrennung des erst genannten Körpers ozonisirter Sauerstoff auftrete, fand ich, dafs auch bei derjenigen des Aethers eine in ihren oxydirenden Wirkungen das Ozon nachahmende Materie zum Vorschein komme. (Man sehe hierüber meine 1845 erschienene Denkschrift. »Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft«.)

Die Thatsache nun, dafs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht nur ozonisirter Sauerstoff, sondern gleichzeitig mit ihm auch Θ in dem Wasserstoffsuperoxyd auftrete, mufste mich zu der Vermuthung führen, dafs ein gleicher Vorgang auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfinde, d. h. HO_2 sich erzeuge, was in der That geschieht, wie diefs die nachstehenden Angaben aufser Zweifel stellen werden.

Bevor ich jedoch in das Einzelne der Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen eintrete, will ich bemerken, dafs gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether auf das Wasserstoffsuperoxyd ein Reagens ist, noch empfindlicher als die genannte Säurelösung für sich allein. Zwar färbt sich letztere bekanntermafsen beim Vermischen mit merklichen Mengen von HO_2 tiefblau, welche Färbung jedoch bald wieder verschwindet in Folge der unter dem Einflufs von CrO_3 bewerkstelligten Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas (man sehe hierüber meine früheren Mittheilungen). Kleine Mengen von HO_2 bringen nur eine schwache und rasch vorübergehende Grünung oder Ver-

dunkelung der verdünnten Chromsäurelösung hervor, während wenig Aether mit Spuren von HO_2, vermischt beim Schütteln mit einigen Tropfen der erwähnten Säurelösung, schon merklich stark sich bläut und diese Färbung längere Zeit beibehält, weshalb auch mittelst gelöster Chromsäure noch sehr geringe Quantitäten Wasserstoffsuperoxydes dadurch sich nachweisen lassen, dafs man die HO_2-haltige Materie mit Aether zusammenbringt und das Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäure schüttelt, unter welchen Umständen der von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidende Aether mehr oder weniger stark gebläut erscheint, je nach der Menge des vorhandenen HO_2.

Ob nun angenommen werde, dafs besagte Bläuung von gebildeter Ueberchromsäure herrühre, wie diefs einige Chemiker gethan, oder ob man diese Färbung einer in Aether gelösten lockeren Verbindung von CrO_3 und HO_2 zuschreibe, wie ich zu thun geneigt bin, ist für die vorliegende Frage völlig gleichgültig, weil es sich hier nur um die Nachweisung von ⊖ handelt.

Um Aether langsam zu verbrennen, giefse man etwa ein Gramm dieser Flüssigkeit mit einigen Grammen Wassers in eine lufthaltige litergrofse Flasche, führe dann das eine zur Spirale aufgewundene und nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Ende eines etwas dicken Platindrahtes in das Gefäfs ein, wodurch sofort die langsame Verbrennung des in der Flasche enthaltenen und mit atmosphärischem Sauerstoff vermengten Aetherdampfes bewerkstelligt wird. Schüttelt man nun mit dem Luftgehalte des Gefäfses die Flüssigkeit einige Augenblicke zusammen, so hat sie schon die Eigenschaft erlangt, sich durch einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung merklich bläuen zu lassen, und fügt man sofort unter Schütteln der Flüssigkeit noch einige weitere Gramme Aethers zu, so zeigt dieser nach seiner Absonderung von der übrigen Flüssigkeit eine prachtvolle intensivlasurblaue Färbung, welche erst im Laufe mehrerer Stunden wieder verschwindet. Wiederholt man rasch hinter einander zehn bis zwölf Mal das Einführen der erhitzten

Platinspirale in das wasserhaltige, mit Aetherdampf und atmosphärischem Sauerstoff gefüllte Gefäfs, und eben so oft das Schütteln der Flüssigkeit mit dem jedesmaligen Erzeugnifs der langsamen Verbrennung des Aethers unter jeweiligem Einblasen von Luft (weil bei jeder Verbrennung des Aetherdampfes der Sauerstoffgehalt des Gefäfses grofsen Theiles verbraucht wird), so färbt sich besagte Flüssigkeit beim Vermischen mit Chromsäurelösung noch tiefer blau, wie natürlich auch sofort der damit geschüttelte Aether das Gleiche thut.

Die Bläuung der Flüssigkeit allein schon beweist nach meinem Ermessen zur vollen Genüge, dafs bei der langsamen Verbrennung des Aethers merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden; es bringt indessen unsere Flüssigkeit auch noch andere Wirkungen hervor, welche nur in der Annahme ihre Erklärung finden, dafs unter den mannichfaltigen Erzeugnissen der in Rede stehenden Verbrennung HO_2 sich befinde. Hat man sich in der vorhin erwähnten Weise eine Flüssigkeit bereitet, welche durch Chromsäurelösung stark gebläut wird, und wendet man dieselbe unmittelbar [1]) nach ihrer Darstellung an, so zeigt sie noch folgende charakteristische Reactionen.

1) Sie entfärbt die durch SO_3 oder NO_5 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung augenblicklich unter Bildung eines Manganoxydulsalzes und lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welches jedoch mit einigem Dampfe des der Verbrennung entgangenen und in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Aethers vermengt und daher etwas explosiv ist.

2) Sie wird, wie schon erwähnt, im frischesten Zustande durch verdünnte Chromsäurelösung gebläut; es

1) Dieses mufs deshalb geschehen, weil der gröfsere Theil des Wasserstoffsuperoxydgehaltes dieser Flüssigkeit schnell wieder verschwindet, ohne dafs dabei Sauerstoffgas sich entbände, unstreitig in Folge chemischer Vorgänge, welche andere in ihr enthaltene Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers verursachen, die ich aber bis jetzt noch nicht habe genauer ermitteln können.

nimmt jedoch dieses Gemisch unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases bald eine durch Grün hindurchgehende gelbe Färbung an (von der zugesetzten CrO_3 herrührend), nicht aber bei Anwesenheit von SO_3 oder NO_5, unter welchen Umständen eine noch reichlichere Sauerstoffentwickelung stattfindet und ein Chromoxydsalz gebildet wird, durch welches die Flüssigkeit dauernd grün sich färbt.

3) Sie reducirt die Lösungen der Manganate, Ferrate und Hypochlorite augenblicklich unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

4) Mit Bleisuperoxyd zusammengebracht, entbindet sie Sauerstoffgas unter Reduction von PbO_2 zu PbO, welche bei Anwesenheit von NO_5 sehr rasch bewerkstelligt wird unter Bildung von Bleioxydnitrat.

5) Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber sofort und auf das Tiefste unter Mithülfe von Blutkörperchen- oder Eisenvitriollösung.

6) Sie bläut rasch ein Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung, was eine wässerige Lösung reinen Aethers nur sehr langsam thut.

Nach meinen unlängst über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes der Gesellschaft gemachten Mittheilungen habe ich kaum nöthig zu bemerken, daſs alle die eben angeführten Reactionen des Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auch diejenigen von HO_2 oder eines aus letzterem und der wässerigen Aetherlösung bereiteten Gemisches sind, weshalb ich mich auch zu der Annahme berechtigt glaube, daſs, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so ebenfalls bei derjenigen des Aethers in merklichen Mengen Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde und somit ⊖ zum Vorschein komme.

Es fragt sich nun, ob bei der letzterwähnten Verbrennung auch ozonisirter Sauerstoff oder ⊖ auftrete, sey es im freien oder gebundenen Zustande. In Bezug auf diese Frage will ich zunächst bemerken, daſs Streifen ungeleimten Papieres, erst mit frischer Guajaktinctur getränkt und dann

nahezu getrocknet, beim Einführen in das Gefäfs, in welchem eben die langsame Verbrennung des Aetherdampfes mittelst der erhitzten Platinspirale bewerkstelligt ward, sich bläuen, wie so beschaffene Streifen auch in ozonisirtem Sauerstoff die gleiche Färbung annehmen, während das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein diese Wirkung durchaus nicht hervorzubringen vermag.

Aus meinen früheren Versuchen ist ferner bekannt, dafs feuchtes Jodkaliumstärkepapier sofort aufs Tiefste sich bläut beim Einführen in den Raum, wo durch erwärmtes Platin die langsame Verbrennung des Aethers eingeleitet wird, gerade so wie diefs geschieht, wenn man den durch Phosphor oder auf elektrolytischem Wege ozonisirten Sauerstoff auf das erwähnte Reagenspapier einwirken läfst, wogegen das Wasserstoffsuperoxyd keineswegs plötzlich, sondern nur nach und nach diese Bläuung verursacht.

Diese beiden Reactionen deuten zwar schon bestimmt genug darauf hin, dafs sie von ozonisirtem Sauerstoff herrühren, lassen aber noch unentschieden, ob dieses Θ frei oder an irgend einer Materie gebunden sey, weil ja bekanntlich auch die Ozonide, z. B. Bleisuperoxyd u. s. w., die beiden erwähnten Reactionen eben so gut als der freie ozonisirte Sauerstoff hervorbringen können.

Bekanntlich ist die Nase ein äufserst empfindliches Reagens auf freies Θ, denn es läfst sich nach meinen Beobachtungen das Ozon an seinem so ganz eigenthümlichen Geruch noch deutlich erkennen, wenn davon auch nur ein Halbmilliontel in einem geruchlosen Gas, wie z. B. gewöhnlichem Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. enthalten ist. Nun an dem Erzeugnifs der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes läfst sich auch nicht entfernt der Ozongeruch wahrnehmen, wohl aber tritt bei diesem Vorgang eine Materie auf, welche widrig stechend riecht, wie sie auch die Augen zum Thränenergufs reizt.

Schon vor geraumer Zeit machte ich der Gesellschaft die Mittheilung, dafs das Elayl (ölbildende Gas) und ozonisirter Sauerstoff bei ihrem Zusammentreffen sofort sich

verbinden und im Augenblicke ihrer Vereinigung eine Substanz entstehe, welche gerade so riecht und die Augen beifst, wie diejenige, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes gebildet wird. Diese und noch andere Thatsachen, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll, wie auch die chemische Zusammensetzung des Aethers selbst, liefsen mich vermuthen, dafs der im Augenblicke der langsamen Verbrennung des Aethers auftretende ozonisirte Sauerstoff an Elayl gebunden sey. Um mir hierüber möglichste Gewifsheit zu verschaffen, liefs ich ölbildendes Gas in einen dreifsig Liter grofsen Ballon treten, dessen Luftgehalt vorher mittelst Phosphors so stark ozonisirt worden war, dafs ein in das Gefäfs gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres augenblicklich schwarzblau sich färbte. Selbstverständlich wurde vor Einführung des Elayles der Phosphor nebst der sauren Flüssigkeit aus dem Gefäfs entfernt und dasselbe zum Behufe der Beseitigung jeder Spur von phosphorichter Säure mit destillirtem Waser sorgfältigst ausgespült.

Das aus der Vereinigung des ozonisirten Sauerstoffes mit Elayl entspringende Erzeugnifs, welches im Augenblicke seiner Bildung als ein bläulich-weifser Qualm im Ballon erscheint, stechend riecht, die Augen zu Thränen zwingt, Jodkaliumkleister rasch bläut, auch die mit frischer Guajaktinctur getränkten und halbtrockenen Papierstreifen noch merklich blau färbt, liefs ich durch etwa funfzig in den Ballon gegossene Gramme Wasser aufnehmen, was leicht und ziemlich rasch erfolgt.

Die so erhaltene Flüssigkeit, im frichesten Zustande angewendet, röthet schon deutlich das Lakmuspapier und besitzt überdiefs das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, wie auch der Guajaktinctur diese Färbung in mäfsigem Grade zu ertheilen. Diese Eigenschaft geht jedoch von selbst ziemlich bald verloren, wie daraus erhellt, dafs nach Verflufs nur weniger Stunden die Flüssigkeit besagte Reactionen nicht mehr hervorbringt, während dagegen einstweilen ihr

Gehalt an Säure sich merklich vermehrt hat. Die rasche Veränderung unserer Flüssigkeit hat früheren Mittheilungen gemäfs ihren Grund darin, dafs sich das in Wasser gelöste Ozonelayl ziemlich schnell in Ameisensäure verwandelt.

Weiter oben sind die für das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen angeführt worden, welche das ganz frisch vom Wasser aufgenommene Erzeugnifs der langsamen Verbrennung des Aethers verursacht, und jetzt will ich auch diejenigen Wirkungen des gleichen Erzeugnisses angeben, welche es gerade so hervorbringt, wie diefs das frisch in Wasser gelöste Ozonelayl thut. Besagtes Erzeugnifs hat nämlich unmittelbar nach seiner Bildung die Eigenschaft, das Lakmuspapier merklich stark zu röthen und für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, verliert dieselbe jedoch ebenfalls schon im Laufe weniger Stunden unter merklicher Vermehrung seines Säuregehaltes, welchem letzteren alle Eigenschaften der Ameisensäure zukommen. Allerdings vermag selbst das frischeste Erzeugnifs der langsamen Verbrennung des Aethers für sich allein die Guajaktinctur nicht zu bläuen, aber auch die frische wässerige Lösung des ozonisirten Elayles, welche erwähntermafsen eine solche Reaction verursacht, bringt dieselbe nicht hervor, falls ihr vorher einiges HO_2 zugefügt worden, so dafs also die Wirkungslosigkeit des frischen Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auf die Guajaktinctur nicht beweist, dafs in demselben kein ozonisirtes Elayl vorhanden sey.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs das frische Erzeugnifs der langsamen Verbrennung des Aethers die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes und Elaylozonides in sich vereinigt, d. h. die charakteristischen Reactionen des Einen und des Andern hervorbringt oder wie ein Gemisch beider sich verhält; es wird daher wohl gestattet seyn, hierauſs den Schlufs zu ziehen, dafs diese Verbindungen auch wirklich in der besagten Flüssigkeit vorhanden seyen, dafs folglich bei der langsamen Verbrennung des Aethers die beiden thätigen Sauerstoffarten gleichzeitig auftreten

und somit auch unter diesen Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Die chemische Zusammensetzung des Aethers ist bekanntlich so, dafs man ihn eben so gut für ein Elaylhydrat als für Aethyloxyd ansehen kann, und wird, wie ich diefs annehme, bei der langsamen Verbrennung desselben wirklich Wasserstoffsuperoxyd und ein Elaylozonid gebildet, so denke ich mir, dafs diefs in folgender Weise geschehen könnte. Unter dem gedoppelten Einflusse des erwärmten Platins und Aetherdampfes wird der anwesende neutrale Sauerstoff in merklicher Menge chemisch polarisirt, das in Folge hievon auftretende ⊕ verbindet sich sofort mit dem HO des Aethers zu Wasserstoffsuperoxyd, während das gleichzeitig zum Vorschein kommende Θ (wenigstens zum Theil) mit dem Elayl desselben Aethers zusammentritt, um Elaylozonid zu bilden, welche beiden Verbindungen vom vorhandenen Wasser leicht aufgenommen werden. Da nach obigen Angaben das Elaylozonid ziemlich rasch in Ameisensäure sich verwandelt, so ist wohl diese in dem Erzeugnifs der langsamen Verbrennung des Aethers auftretende Säure erst aus jener Verbindung entstanden und nicht als ein unmittelbares Verbrennungsproduct anzusehen.

Mit Voranstehendem soll jedoch durchaus nicht die Behauptung ausgesprochen seyn, dafs bei besagter Verbrennung keine anderen als die bezeichneten Vorgänge stattfinden und dabei einzig nur Wasserstoffsuperoxyd und ozonisirtes Elayl als ursprüngliche Verbrennungserzeugnisse auftreten. Die Chemiker haben sich schon vielfach mit den Materien beschäftigt, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommen und als solche aufser Ameisensäure auch Aldehyd nebst Essigsäure angegeben; mehr aber als nur wahrscheinlich für mich ist, dafs dabei, sey es in ursprünglicher oder abgeleiteter Weise, noch andere Substanzen gebildet werden, welche bis jetzt den Chemikern entgangen sind und über deren Zusammensetzung wir daher dermalen noch nichts wissen. Es dürfte in der That kaum ein anderes chemisches Phänomen geben, wel-

ches so verwickelt wäre, wie dasjenige der besagten Verbrennung, weshalb es auch sicherlich noch lange anstehen wird, bis die Chemiker diesen Knäuel gleichzeitig stattfindender und durch einander laufender Vorgänge entwirrt haben werden.

Die Hauptschwierigkeit, über die ursprünglichen Erzeugnisse dieser Verbrennung ins Klare zu kommen, liegt in dem Umstande, dafs neben einander und gleichzeitig Materien entstehen, welche unmittelbar nach ihrer Erzeugung chemisch verändernd auf einander einwirken, so dafs das Untersuchungsmaterial Einem unter der Hand sich verwandelt, d. h. in demselben Verbindungen entstehen, die ursprünglich nicht vorhanden waren, und andere verschwinden, welche im Augenblicke der Verbrennung gebildet wurden.

Wie lückenhaft nun aber auch dermalen noch unsere Einsicht in diese verwickelten Vorgänge seyn mag, so viel, denke ich, wissen wir davon doch jetzt schon mit genügender Sicherheit, dafs bei der langsamen Verbrennung des Aethers Wasserstoffsuperoxyd sich bilde oder Θ auftrete und gleichzeitig eine andere Materie zum Vorschein komme, welche kaum daran zweifeln läfst, dafs sie Θ enthalte. Darf diefs aber als Thatsache angesehen werden, so wäre damit auch die Richtigkeit meiner Annahme bewiesen, dafs wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Wenn ich auch die thatsächlichen Gründe, welche oben angegeben worden sind, um das Stattfinden einer solchen Polarisation darzuthun, als triftig genug betrachte, so mufs ich doch noch einiger weitern Thatsachen erwähnen, die zu Gunsten dieser Annahme sprechen und welche schon an und für sich interessant sind.

1) Schüttelt man reinsten in Wasser gelösten Aether mit ozonisirtem Sauerstoff zusammen, so verschwindet dieser ziemlich rasch, und hat man in dieser Weise eine gehörige Menge von Θ durch die Aetherlösung aufnehmen lassen, so reagirt die Flüssigkeit sauer,

ohne dafs in ihr auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd entdeckt werden könnte.

2) Schüttelt man mit Wasserstoffsuperoxyd reinsten Aether lebhaft zusammen, so zeigt derselbe, nachdem er sich von HO_2 wieder abgeschieden, die Eigenschaft, beim Schütteln mit einiger Chromsäurelösung auf das Tiefste sich zu bläuen, welche Thatsache beweist, dafs der Aether unter diesen Umständen merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd aufnimmt. Ich finde nun, dafs ein solcher HO_2-haltiger Aether selbst im Laufe von Monaten keine merkliche Veränderung erleidet, d. h. immer gleich stark durch Chromsäurelösung sich bläuen läfst und nicht die geringste saure Reaction zeigt, woraus erhellt, dafs das ⊖ des Wasserstoffsuperoxydes gegen den Aether gleichgültig sich verhält und daher in dieser Beziehung sehr stark von ⊖ abweicht.

3) Reinster Aether, entweder mit reinem gewöhnlichen oder atmosphärischen Sauerstoff in einer Glasflasche unter Lichteinflufs längere Zeit in Berührung gelassen, reagirt sauer, was längst bekannt ist: derselbe erlangt aber auch, und diese Thatsache ist neu, die Eigenschaft, beim Schütteln mit Chromsäurelösung sich zu bläuen, und zwar um so tiefer, je stärker seine saure Reaction. Ich besitze einen Aether, welcher jetzt etwa ein Jahr lang unter den erwähnten Umständen sich befindet, und derselbe röthet nun nicht nur das Lakmuspapier ziemlich stark, sondern bläut sich auch beim Schütteln mit Chromsäurelösung auf das Allertiefste lasurblau, wie er überhaupt alle die oben erwähnten, das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden, Wirkungen hervorbringt, z. B. für sich allein die Guajaktinctur nicht bläut, diefs aber bei Zusatz von Blutkörperchen- oder verdünnter Eisenvitriollösung thut u. s. w.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dafs unter Lichteinflufs der neutrale Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur mit Aether Wasserstoffsuperoxyd bildet und gleichzeitig auch Ameisensäure erzeugt, und zwar so, dafs mit der Menge von HO_2 auch diejenige der Säure sich mehrt. Insofern wir nun obigen Angaben und Erörterungen gemäfs die Bildung dieser Säure auf Rechnung des ozonisirten Sauerstoffes zu schreiben berechtigt sind, wie diejenige der phosphorichten Säure, welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht, dürfen wir annehmen, dafs auch bei der erwähnten Einwirkung des neutralen Sauerstoffes auf Aether dieses Element eine chemische Polarisation erleide in eben der Weise, nach welcher der gleiche Vorgang bei der durch erwärmtes Platin verhältnifsmäfsig schnell bewerkstelligten langsamen Verbrennung des Aethers stattfindet.

Ein gleich beschaffener Aether läfst sich daher in wenigen Sekunden und zwar auf folgende Weise erhalten. Man bringe etwa zehn Gramme Aethers, der, mit Chromsäurelösung geschüttelt, sich nicht im Mindesten bläut, in eine lufthaltige Flasche von mäfsiger Gröfse, führe in dieselbe eine nicht bis zum Glühen erhitzte Platinspirale ein und schüttle hierauf die Flüssigkeit mit dem Luftgehalte des Gefäfses zusammen, und dieser Aether wird sich beim Schütteln mit Chromsäurelösung schon tief bläuen, wie er auch das Lakmuspapier merklich stark röthet u. s. w.

III. Ueber die bei der Wasserelektrolyse stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs.

Es sind jetzt gerade zwanzig Jahre, seit von mir die Thatsache ermittelt wurde, dafs bei der Elektrolyse des Wassers neben gewöhnlichem Sauerstoff auch ozonisirter an der positiven Elektrode entbunden werde, welche Entdeckung mich bestimmte, seither beinahe alle meine freie Zeit dem Studium des Sauerstoffes zu widmen.

Die neuern Ergebnisse meiner Untersuchungen über die zwei entgegengesetzt-thätigen Zustände dieses Körpers, namentlich aber die in den vorhergehenden Abschnitten besprochene Thatsache, dafs bei der langsamen Verbrennung

des Phosphors und Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, d. h. $\oplus$ und $\ominus$ gleichzeitig auftreten, haben aufs Neue meine Aufmerksamkeit den Vorgängen zugewendet, welche bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode stattfinden, und es ist mir gelungen, bei diesen Untersuchungen einige Thatsachen aufzufinden, von denen ich glaube, dafs sie neu und der Mittheilung werth seyen.

Schon während meinen ersten Arbeiten über diesen Gegenstand hatte ich Gelegenheit zu bemerken, dafs bei Anwendung selbst starker Ströme der durch sie elektrolytisch entbundene Sauerstoff jeweilen völlig ozonfrei war, d. h. den Jodkaliumkleister auch nicht im Mindesten bläuete, und mit de la Rive fand ich, dafs bei einem kräftigen Strome eine niedrige Temperatur des zu elektrolysirenden Wassers und die Anwendung kleiner positiver Platinelektroden die Ozonerzeugung wesentlich begünstigen, eine Beobachtung, die später auch Hr. Meidinger gemacht hat. Dieser Gelehrte veröffentliche 1853 in den Liebig'schen Annalen eine Abhandlung, in welcher er die interessante Thatsache mittheilte, dafs das die positive Elektrode umgebende Wasser, durch welches einige Zeit der Strom einer Säule gegangen, nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd enthalte, diefs aber nur dann der Fall sey, wenn gleichzeitig auch eine Entbindung von ozonisirtem Sauerstoff stattfinde, und ich will hier gleich beifügen, dafs die Ergebnisse meiner zahlreichen über diesen Gegenstand in neuester Zeit angestellten Untersuchungen nicht im Mindesten zweifeln lassen, dafs bei der Wasserelektrolyse neben $\ominus$ auch $\oplus$ an der positiven Elektrode auftrete, wie diefs aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird.

Waren die Umstände so beschaffen, dafs während der Wasserelektrolyse nur gewöhnlicher und durchaus kein ozonisirter Sauerstoff sich entband, so konnte ich in dem die positive Elektrode umgebenden Wasser auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd mittelst der oben erwähnten so äufserst empfindlichen Reagentien entdecken, selbst dann nicht, nachdem sechs Stunden lang der kräftige

Strom einer aus acht Grove'schen Elementen bestehenden Säule durch die gesäuerte elektrolytische Flüssigkeit gegangen war, während bei veränderten Umständen, unter welchen eine starke Ozonentwickelung stattfand, in dem besagten Wasser schon nach einigen Minuten die Anwesenheit von HO_2 auf das Augenfälligste sich nachweisen liefs.

Bekanntlich wird nach meinen neueren Beobachtungen die durch NO_5 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt in Folge der gegenseitigen Katalyse dieser Sauerstoffverbindungen, weshalb ich auch die genannte Salzlösung als Reagens auf das bei der Wasserelektrolyse entstehende Wasserstoffsuperoxyd benutze und dabei in folgender Weise verfahre.

Es wird eine kurze, unten und oben offene, an einem Ende mit Blase verbundene Glasröhre mit NO_5-haltigem Wasser gefüllt, diese Flüssigkeit mittelst Kalipermanganatlösung deutlich roth gefärbt, die Röhre in ein mit gesäuertem Wasser gefülltes und von Eis und Kochsalz umgebenes kleines Becherglas gestellt, in letzteres die negative, in die Glasröhre die aus einem Platindraht bestehende positive Elektrode eingeführt. Um zu sehen, ob sich an Dieser Ozon entbinde, halte ich über das sich entbindende Sauerstoffgas einen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres, welches mehr oder weniger stark und rasch sich bläuen wird, je nach der Menge des sich entbindenden ozonisirten Sauerstoffes. Bleibt das Papier bei längerem Verweilen über der positiven Elektrode ungefärbt, so gilt diefs selbstverständlich als Beweis, dafs bei der Wasserelektrolyse kein Ozon auftrete.

Findet eine merklich starke Ozonentwickelung statt, so wird das durch Kalipermanganat geröthete NO_5-haltige Wasser schon nach wenigen Minuten farblos erscheinen, falls nämlich die Menge der angewendeten Flüssigkeit nicht grofs und diese nur mäfsig stark gefärbt ist. Bei spärlicherer Ozonentbindung entfärbt sich auch die Flüssigkeit langsamer, und kommt gar kein Ozon zum Vorschein, so behält sie ihre ursprünglich rothe Färbung bei.

Aus der unter den erwähnten Umständen eintretenden Entfärbung der die positive Elektrode umgebenden Flüssigkeit erhellt somit, dafs die dort vorhandene Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird, welche Desoxydation nur durch Wasserstoffsuperoxyd oder eigentlich durch ⊕ bewerkstelligt werden kann, indem sich dasselbe mit dem ⊖ der Metallsäure zu unthätigem und deshalb frei werdendem Sauerstoff ausgleicht.

NO_5-haltige gelöste Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd setzen sich nach meinen Erfahrungen in Chromoxydnitrat, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff um; bildet sich nun an der positiven Elektrode HO_2 oder tritt überhaupt an derselben ⊕ auf, so mufs auch die dem salpetersäurehaltigen Wasser beigemischte Chromsäure zu Chromoxyd reducirt werden, und meine Versuche haben gezeigt, dafs diefs in Wirklichkeit geschieht.

Färbt man NO_5-haltiges Wasser, anstatt durch Kalipermanganat roth, mittelst Chromsäure schwach gelb, und verfährt wie oben angegeben worden, so verschwindet diese Färbung nach und nach, rascher oder langsamer, je nachdem bei der Wasserelektrolyse mehr oder weniger Ozon sich entwickelt, und wird die Chromsäure zu Oxyd reducirt, welches mit der vorhandenen Salpetersäure ein Nitrat bildet.

Kommt bei der Elektrolyse kein Ozon zum Vorschein, so wird auch die Chromsäure nicht desoxydirt, was man daran sieht, dafs die Flüssigkeit ihre gelbe Färbung beibehält, wie lange auch der Strom durch dieselbe gehen mag. Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dafs unter sonst gleichen Umständen CrO_3 weniger leicht reducirbar ist als Mn_2O_7.

Aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung fällt nach meinen Erfahrungen das Wasserstoffsuperoxyd Berlinerblau, weil unter diesen Umständen das Eisenoxydsalz durch das ⊕ von HO_2 zu Oxydoxydulsalz reducirt wird. Aus demselben Grunde, weshalb die Uebermangansäure oder Chromsäure ihre Färbung an der

positiven Elektrode verliert, müfste sich an Dieser die Lösung des erwähnten Salzgemisches bläuen, und die Erfahrung lehrt, dafs diefs geschieht. Wendet man ein Gemisch an, aus den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze erhalten, d. h. ein solches, welches nur mäfsig stark gebräunt ist, so braucht dasselbe nicht lange die positive Elektrode zu umgeben, damit es erst grün, dann blau werde, und kaum brauche ich ausdrücklich zu erwähnen, dafs diese Reaction um so schneller eintritt, je reichlicher sich an der positiven Elektrode Ozon entbindet, und dafs sie gar nicht stattfindet, falls kein Θ zum Vorschein kommt. Für diejenigen, welche diese Versuche wiederholen wollen, bemerke ich, dafs ich die eben beschriebenen Reductionswirkungen nur dann in augenfälliger Weise erhielt, wenn das Gefäfs, in welchem die Wasserelektrolyse stattfand, mit einer Kältemischung umgeben war.

Da im günstigsten Falle das bei der Wasserelektrolyse entbundene Ozon nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gleichzeitig entwickelten gewöhnlichen Sauerstoffgases ausmacht, und nach meinen eigenen und Hrn. Meidingers Beobachtungen die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes von derjenigen des gleichzeitig auftretenden Ozones abhängig ist, so können selbstverständlich bei der Wasserelektrolyse immer nur kleine Mengen von HO_2 entstehen, weshalb man sich nicht verwundern darf, dafs auch nur kleine Quantitäten von Uebermangansäure u. s. w. an der positiven Elektrode reducirt werden. Es springt jedoch in die Augen, dafs das Bedeutsame dieser Vorgänge viel weniger in ihrem Maafs, als in ihrer Ungewöhnlichkeit, mehr im Quale als im Quantum liegt; denn was kann in der That aufserordentlicher und auffallender seyn, als die Thatsache, dafs an der positiven Elektrode Reductionserscheinungen stattfinden und an ihr die gleichen Sauerstoffverbindungen gerade so wie an der negativen dexoxydirt werden können. An letzterer wandelt sich NO_3- oder SO_3-haltige Uebermangansäure- oder Chromsäurelösung in Manganoxydul- oder Chromoxydnitrat u. s. w. um, und

wird aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung Berlinerblau niedergeschlagen, was sich aus der reducirenden Wirkung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes leicht genug erklären läfst. Sicherlich müfsten uns die in Rede stehenden Thatsachen völlig unbegreiflich erscheinen, würden uns die zwei entgegengesetzt-thätigen Zustände des Sauerstoffes noch unbekannt seyn, und wüfsten wir deshalb auch nicht, dafs die Desoxydation gewisser Sauerstoffverbindungen durch Sauerstoff eben so gut, ja noch leichter als durch Wasserstoff bewerkstelligt werden kann.

Wenn es nun wohl kaum einem Zweifel mehr unterliegen kann, dafs bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode Wasserstoffsuperoxyd $= HO + \oplus$ entsteht und es eine eben so festgestellte Thatsache ist, dafs bei derselben Elektrolyse gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd ozonisirter Sauerstoff $= \ominus$ auftritt, so darf es jetzt, glaube ich, als ein Erfahrungssatz ausgesprochen werden, dafs wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors und Aethers, so auch bei der Wasserelektrolyse die gegensätzlich thätigen Sauerstoffarten $\oplus$ und $\ominus$ gleichzeitig zum Vorschein kommen. Und da dieselben nur aus dem Sauerstoffe des Wassers ihren Ursprung nehmen können, dieser Sauerstoff aber, wie aus der indifferenten Natur besagter Flüssigkeit zur Genüge erhellt, im unthätigen oder O-Zustande sich befindet, so mufs der Volta'sche Strom auf dieses gebundene O den gleichen chemisch polarisisirenden Einflufs ausüben, welchen der Phosphor oder Aether gegen das freie O äufsert, und es dürfte gerade dieser Vorgang der chemischen Polarisation die nächste Ursache der elektrolytischen Zersetzung des Wassers seyn, weil weder $\oplus$ noch $\ominus$, sondern nur O mit H denjenigen Körper constituirt, welchen wir Wasser nennen, eine Vermuthung, die ich übrigens schon vor einigen Jahren in Poggendorff's Annalen angedeutet habe.

Warum aber, läfst sich mit Recht fragen, tritt bei der Wasserelektrolyse nur eine so kleine Menge von $\oplus$ (in

HO_2) und Θ (als Ozon) auf; warum kommt bisweilen unter sonst anscheinend gleichen Umständen Keins von Beiden zum Vorschein und entbindet sich nur O?

Da erfahrungsgemäfs schon das gebundene ⊕ mit gleich beunständetem Θ zu O sich auszugleichen vermag, so darf man wohl annehmen, dafs freies ⊕ mit freiem Θ noch leichter zu O sich neutralisire. Tritt nun nach meiner Annahme im Augenblicke der Elektrolyse des Wassers der Sauerstoff dieses Elektrolyten als ⊕ und Θ neben einander an der positiven Elektrode auf, so vermögen sich dieselben dem gröfsern Theile nach auch sofort wieder zu O auszugleichen und entgeht nur ein kleiner Theil von Θ der Neutralisation, als Ozon mit dem neutralisirten Sauerstoff gasförmig sich ausscheidend, während der aequivalente freie Rest von ⊕ eine Verbindung mit HO eingeht und damit das Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches in der die positive Elektrode umgebenden Flüssigkeit angetroffen wird. Je nach der Beschaffenheit der positiven Elektrode können die Umstände auch so seyn, dafs alles bei der Wasserelektrolyse auftretende ⊕ und Θ sofort wieder zu O sich ausgleicht, in welchem Falle dann weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen kann, was geschieht, wenn der elektrolysirende Strom schwach ist und die positive Elektrode eine verhältnifsmäfsig grofse Oberfläche darbietet.

Dieser Annahme gemäfs wäre somit der gewöhnliche, bei der Volta'schen Zersetzung des Wassers entbundene Sauerstoff ein sekundärer Ausscheidling, d. h. nicht mehr so beschaffen, wie er es im Augenblicke seiner Abtrennung vom Wasserstoff war, und hätte man den gleichzeitig auftretenden ozonisirten Sauerstoff und das ⊕ des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes gleichsam als die noch überlebenden Zeugen der bei der Elektrolyse stattgefundenen chemischen Polarisation des im Wasser enthaltenen neutralen Sauerstoffes anzusehen.

Schliefslich will ich noch einige Worte sagen über die von Hrn. Baumert gemachte und hieher gehörige interes-

sante Beobachtung, welcher gemäfs die Anwesenheit von Chromsäure in dem elektrolytischen Wasser eine reichlichere Entbindung von Ozon verursacht, und ich selbst kann beifügen, dafs Kalipermanganat oder Uebermangansäure eine gleiche und, wie mir scheint, noch stärkere Wirkung hervorbringt. Der Grund dieser sonderbaren Thatsache läfst sich jetzt, wie ich glaube, unschwer einsehen, nachdem wir wissen, dafs bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode ⊕ und Θ gleichzeitig auftreten und wir Grund haben anzunehmen, dafs bei ihrer Ausgleichung O entstehe, ob dieselben im gebundenen oder freien Zustande sich befinden.

Was die Chromsäure betrifft, so haben meine Versuche gezeigt, dafs sie schon für sich allein das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen vermag und bei Anwesenheit von NO_5 u. s. w. selbst zu Oxyd dadurch reducirt wird, dafs das Θ dieser Säure mit dem ⊕ von HO_2 zu frei werdendem O sich ausgleicht. Findet sich nun Chromsäure dem zu elektrolysirenden Wasser beigemischt, so wird sie auch auf die eine oder die andere Weise das an der positiven Elektrode auftretende Wasserstoffsuperoxyd zerstören, d. h. das Θ dieser Verbindung in O überführen müssen; man sieht aber leicht ein, dafs in eben dem Maafse, in welchem das bei der Wasserelektrolyse zum Vorschein kommende ⊕ verhindert wird, mit dem gleichzeitig an der positiven Elektrode erscheinenden Θ sich auszugleichen, auch die Menge des frei auftretenden ozonisirten Sauerstoffes sich vermehren mufs, so dafs, wenn es möglich wäre, das elektrolytisch aus dem Wasser geschiedene ⊕ gänzlich entweder mit dem Θ eines dieser Flüssigkeit beigefügten Ozonides sofort zu neutralisiren oder auf irgend eine andere Weise in O überzuführen, aller ursprünglich bei der Wasserelektrolyse entstandene ozonisirte Sauerstoff an der positiven Elektrode entbunden würde. Eine solche vollständige Neutralisation des besagten ⊕ hat aber bis jetzt noch nicht bewerkstelligt werden können und wir dürften dieselbe auch schwerlich

je zu Stande bringen; wohl aber läfst sich mittelst Chromsäure einiges ⊖ der Neutralisation mit dem gleichzeitig elektrolytisch ausgeschiedenen Θ entziehen und eben dadurch mittelbar die Menge des bei der Wasserelektrolyse entstehenden Ozons vermehren.

Nach voranstehender Auseinandersetzung ist es kaum mehr nöthig zu sagen, wie nach meiner Ansicht auch die Uebermangansäure bei der Wasserelektrolyse begünstigend auf die Ozonentwickelung einwirke. Das Θ dieser Metallsäure gleicht sich noch viel leichter und rascher als das Θ der Chromsäure mit dem ⊖ von HO_2 zu O aus, wie daraus erhellt, dafs selbst die an Kali gebundene Uebermangansäure ohne Mithülfe von NO_5 u. s. w. durch HO_2 unter lebhafter Entbindung von O zu Manganoxyd reducirt wird. Man darf sich deshalb auch nicht verwundern, dafs unter sonst gleichen Umständen aus dem übermangansäurehaltigen Wasser bei seiner Elektrolyse Ozon noch reichlicher als aus solchem Wasser sich entbindet, welchem Chromsäure beigemischt ist.

X. *Ueber elektrische Wellenbewegung;* *von W. Feddersen.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfass. aus d. Berichten d. math.-phys. Classe d. K. Sächs. Gesellschaft d. Wiss. 1859.)

Die ersten Hauptresultate einer Experimentaluntersuchung, wie ich dieselben der königl. Gesellschaft der Wissenschaften vorzulegen die Ehre habe, beziehen sich auf die Art der Elektricitätsbewegung in nicht auf sich selbst zurückkehrenden Leitern von geringerem Widerstande. Wenn Theorie und Erfahrung im Gange der Wissenschaft immer abwechselnd einander vorauszueilen pflegen, so mufs man sagen, dafs auf dem hier berührten Gebiete die Theorie

augenblicklich einen wesentlichen Vorsprung gewonnen hatte. Helmholtz hat nämlich schon in seiner »Erhaltung der Kraft« auf den richtigen Gesichtspunkt hingedeutet, Thomson hat dann aus demselben Princip, wie Helmholtz, eine vollständige Entwicklung der elektrischen Bewegungsgesetze im Allgemeinen versucht, während Kirchhoff noch eingehender und unter bestimmteren Voraussetzungen diese Gesetze verfolgt hat. Aus den letzten beiden Untersuchungen geht nun hervor, dafs unter gewissen Bedingungen die elektrische Bewegung in Form von Wellen stattfindet, deren Verlauf Kirchhoff sich ähnlich vorstellt, wie bei den Schallwellen in einem longitudinal schwingenden Stabe. Wie diese an den Enden des Stabes, werden jene an den Enden des Leiters reflectirt und durchlaufen die begränzte Bahn hin und her, bis durch die dabei stattfindenden Molekularwirkungen in dem ponderablen Träger sämmtliche Spannkraft, welche die geschiedenen Elektricitäten besafsen, in Arbeit umgewandelt ist.

Diese Art der elektrischen Bewegung widersprach zwar den Erfahrungen in keiner Weise, vielmehr waren die normale und anomale Magnetisirung der Stahlnadeln, die gleichzeitige Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff an beiden Polen bei Entladung der Leidener Flasche, so wie vielleicht auch manche eigenthümliche Aenderungen in der Wärmeentwicklung, wie sie besonders Riefs in neuerer Zeit beobachtet; ferner manche Lichtphänomene wohl geeignet, die Wahrscheinlichkeit dieser Entladungsart zu befürworten, allein sie nachzuweisen war nicht gelungen.

Eine Untersuchung über die Entladung der Leidener Flasche unter den verschiedensten Verhältnissen hat mich, nachdem ich bereits früher die Gesetze der Entladung bei sehr grofsen eingeschalteten Widerständen bekannt gemacht [1]), jetzt in den Stand gesetzt, nicht nur im Allgemeinen den bestimmten Nachweis jener Entladungsart zu führen, sondern auch im Speciellen die Resultate der Rechnung mit der Erfahrung zu vergleichen.

1) Pogg. Ann. d. Ph. u. Ch. Bd. CIII, S. 69.

Ein rotirender Hohlspiegel dient mir dazu, die Veränderungen, welche im elektrischen Funken vor sich gehen, räumlich darzustellen und als ein objectives Bild auf eine Ebene zu projiciren; eine an den Ort des Bildes gestellte photographische Platte macht es mir möglich, die momentane Erscheinung, frei von jeder subjectiven Täuschung, in Ruhe zu betrachten, und die Zeitgröfsen als Raumgröfsen zu messen.

Dabei zeigt sich nun, *dafs im elektrischen Funken abwechselnd entgegengesetzte Strömungen auftreten*, und dafs die Zeit, welche verfliefst zwischen einem Strommaximum und dem nächstfolgenden gleichgerichteten unter gleichbleibenden Bedingungen eine ganz constante ist. Diese Zeit aber, d. h. die Zeit einer elektrischen Oscillation, ändert sich im Allgemeinen, wenn man die Bedingungen des Experimentes variirt. Es findet sich, dafs diese Zeit *mit der Quadratwurzel aus der elektrischen Oberfläche zunimmt*, jedoch ist sie, insofern meine bisher nur an Kupfer und Blei zu diesem Zwecke angestellten Beobachtungen ein allgemein gültiges [1]) Gesetz ausdrücken, *unabhängig von dem Querschnitt und dem specifischen Leitungswiderstand des Schliefsungsdrahtes, desgleichen auch von der Dichtigkeit der angehäuften Elektricität*; diefs schliefst sich recht wohl den Untersuchungen Kirchhoff's an, der bekanntlich in seiner Abhandlung zu dem Resultate kommt, dafs die Geschwindigkeit der elektrischen Fortpflanzung constant ist, also unabhängig von diesen drei Gröfsen. Ist nämlich die Geschwindigkeit der Fortpflanzung constant, so mufs in einem Schliefsungsbogen, bei dem nur diese drei Gröfsen verändert werden, dessen Länge sich also gleich bleibt, die Zeit, welche vergeht, damit ein Strommaximum zweimal die Unterbrechungsstelle durchläuft, dieselbe bleiben, vorausgesetzt,

1) Beim Eisen könnte in Folge der Magnetisirungen eine Abweichung hervortreten; indefs zeigt der Versuch, dafs dieselbe keinenfalls bedeutend ist, übrigens in dem Sinne erfolgen müfste, als wenn die Elektricität beim Eisen ein gröfseres Hindernifs fände, wie bei den übrigen Metallen.

dafs auch der Abstand zweier Strommaxima, d. h. das, was man sich als Wellenlänge vorstellen müfste, sich nicht ändert. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs das Gesagte nur für einen einfachen Leitungsdraht gilt. Wollte man den Querschnitt dadurch vergröfsern, dafs man Drähte an ihren Enden neben einander verbände, so müfste die Induction des Leiters auf sich selber eine andere, nämlich geringere werden. In der That zeigt nun auch das Experiment, *dafs, wenn man den Leitungsdraht durch Substitution von mehreren dünneren Drähten gleichsam spaltet, die Schwingungsdauer beträchtlich abnimmt* [1]).

Ferner zeigt es sich, *dafs die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Strommaximis von der absoluten Länge des Leiters unabhängig ist, und zwar wächst sie*, nicht wie man erwarten könnte, in directem, einfachem Verhältnifs mit der Länge, sondern ist vielmehr innerhalb der bisherigen Gränzen meiner Beobachtung *annähernd der Wurzel aus dieser Länge proportional.* Ueber die Art der elektrischen Wellen habe ich an das Experiment bis jetzt noch keine Frage richten können; wenn die Beobachtung aber an verschiedenen Stellen eines hinreichend langen Leiters gemacht wird, so kann dieselbe vielleicht auch darüber directen Aufschlufs geben. Dann erst würde es mir erlaubt seyn, auch auf *experimentellem Wege* einen Schlufs auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Bewegung zu machen. Die Zahlenangaben für die Schwingungsdauer, aus welchem die Gesetze folgen, sowie manches Andere, mufs ich einer späteren ausführlicheren Veröffentlichung vorbehalten.

In Uebereinstimmung mit allgemeinen theoretischen Betrachtungen zeigt die Beobachtung ferner, *dafs die Intensität jedes Strommaximums, mit jeder folgenden Oscillation abnimmt und zwar um so mehr abnimmt, je gröfser der galvanische Widerstand des Schliefsungsdrahtes ist.* Durch das specifische Leitungsvermögen und den Querschnitt des Leitungsdrahtes wird also nur die Zahl der Oscillationen

1) Die Abnahme geschieht in der Weise, dafs die Oscillationsdauer sich mit wachsender Zweigzahl rasch einer Gränze nähert.

bestimmt, nicht aber ihre Dauer. Wenn diese Zahl nun bei wachsendem Widerstande stets abnimmt, so wird schliefslich nur noch ein einziges Strommaximum übrig bleiben und die oscillirende Entladung hiermit ihre Gränze erreichen. Der dazu nöthige Widerstand, unter den von mir dargebotenen Verhältnissen einer Flüssigkeitssäule von etwa 100 bis 150 Jacobi'schen Widerstandseinheiten, vermittelt dann den Uebergang in die continuirliche Entladung, wie ich sie schon schon a. a. O. beschrieben habe.

XI. *Elektrische Erscheinungen während des Nordlichts vom* 28. *zum* 29. *August* 1859.

Nachdem Hjorter (1741) die ungewöhnliche Bewegung der magnetischen Declinationsnadel bei einem Nordlichte beobachtet, und Canton (1759) die während eines Nordlichts aus der Luft gesammelte Elektricität diesem Meteore zugeschrieben hatte, sind zur Prüfung beider Angaben viele Beobachtungen angestellt worden. Der magnetische Einflufs des Nordlichts ist durch die übereinstimmenden Resultate aller Beobachtungen längst begründet worden, der elektrische Einflufs ist es so wenig, dafs er bis heut mit gröfserem Rechte geleugnet als angenommen werden konnte. Bei dem in der Nacht vom 28. zum 29. August 1859 in mittleren Breiten gesehenen Nordlichte sind auf den Telegraphenlinien Erscheinungen bemerkt worden, welche Hoffnung geben, dem Grunde des räthselhaften Meteors auf die Spur zu kommen. Es sind nämlich während des Nordlichts und nach demselben starke elektrische Ströme, über grofse Länderstrecken verbreitet, stärker und anhaltender, als während eines Gewitters, an Einem Orte sogar elektrische Funken in den Drahtleitungen beobachtet worden. Wieviel von diesen Erscheinungen dem Nordlichte, wieviel

der davon unabhängigen atmosphärischen Elektricität zuzuschreiben ist, können erst spätere Beobachtungen ausmachen; jedenfalls erscheint es nützlich, die Aufmerksamkeit der Physiker auf diese Erscheinungen zu lenken.

Erscheinungen auf französischen Telegraphenlinien.

(Zwei Briefe von Hrn. **Bergon** *Compt. rend. T.* 49, *p.* 365.)

Paris den 1. September 1859.

Mit Interesse, glaube ich, wird die Akademie vernehmen, welchen Einfluſs das in der Nacht vom 28. auf den 29. Aug. d. J. beobachtete Nordlicht auf unsere Telegraphenlinien ausgeübt hat. Der Vorgang war in Kurzem folgender.

Am 29. (soll wohl heiſsen 28.) gegen $10^h 30'$ Abends setzten sich im Controlbureau zu Paris die Läutwerke der während der Nacht unbeschäftigten Drähte fast sämmtlich in demselben Augenblick in Bewegung. Die an mehren Punkten schon erschwerte Telegraphirung war auf den beschäftigten Punkten unterbrochen und die Apparate zeigten den Durchgang eines permanenten Stromes an.

Die Galvanometer wichen stark ab, bald rechts, bald links. Von Null aus stiegen die Nadeln, je nach den Linien, rasch bis 10° und 20°, blieben daselbst eine mehr oder weniger lange und sehr veränderliche Zeit stehen, überschritten diesen Punkt und erreichten ziemlich plötzlich 30° und 50°; dann sanken sie wieder herab und nachdem sie durch den Nullpunkt gegangen, verhielten sie sich auf der anderen Seite ebenso.

Die Wirkung war anhaltender und kräftiger auf den Linien des Centrums, von Bordeaux, von Marseille, und des Nordens, als auf denen des Ostens und des Westens. So konnte man während der Nacht einige unleserliche Worte von Strasburg erhalten und namentlich eine Anfrage, welche **Dijon** in Paris zu machen hat, da es selber auf der directen Linie nichts erhalten konnte. Die Linien von Paris und den Bahnhöfen wurden gegen 2 Uhr Morgens nur sehr schwach influencirt.

Bei Beginn des Tagesdienstes, um 7^h Morgens, konnte man nach allen Seiten bis zu 30 oder 40 Lieues leidlich telegraphiren. Fast eine Stunden später, zwischen 9^h und 11^h, war es möglich weiter zu gehen; allein fast während des ganzen Tages traten von Zeit zu Zeit Unterbrechungen ein, während welcher die Galvanometer dieselben Anzeigen wie in der Nacht gaben; indeſs waren die Ruhestände auf Null lang und man konnte den gröſsten Theil der Zeit arbeiten.

Die Stärke der Effecte hing nicht bloſs von der Orientirung der Linie ab; sie war auch sehr verschieden nach Länge des Leiters, mit dem man zu thun hatte.

Erst gegen 5^h Abends verschwand der störende Einfluſs nach allen Richtungen.

Schon am Tage vorher waren die Telegraphirungen mit London, Brüssel, Marseille, Toulouse und Bordeaux in gleicher Weise gestört, aber seltener und schwächer.

Nachschrift, 2. Sept., 8^h Morgens. Dieselben Erscheinungen zeigen sich seit 4^h Morgens; sie sind zu dieser Stunde noch sehr intensiv.

Paris, den 5. September 1859.

In meinem Briefe vom 1sten dieses, den ich die Ehre hatte Ihnen am Morgen des 2ten zu übersenden, fügte ich hinzu, daſs die Erscheinungen, welche das Nordlicht vom 29. Aug. begleitet hatten, sich seit einigen Stunden in beträchtlicher Stärke wiederholten. Heute will ich Ihnen über diese zweite Reihe von Effecten Bericht erstatten.

Am Nachmittage des 1sten hatten wir beim Telegraphiren einige Schwierigkeiten, ähnliche wie die am 26. Aug. bei Tage. Am 2ten um $4^h\,50'$ Morgens wurden die Läutwerke erschüttert, erst die von Bordeaux, Toulouse, Marseille, London und Brüssel, und darauf, nach einigen Minuten, die von Basel, Strasburg, Havre und Brest.

Wie am 29sten zeigten die Galvanometer Ströme an, die in Richtung und Stärke schwankten, bald plötzlich, bald langsam, und die in einem Moment verschwanden, um in gleichem oder entgegengesetztem Sinne wieder zu erscheinen.

Die Thatsache, dafs die Linien desto stärker ergriffen wurden, desto länger sie sind, zeigte sich auch diefs Mal und auf die einleuchtendste Weise. Durch die Omnibus-Drähte meldete man einem benachbarten Büreau einen directen Draht auszuschalten (*couper*) und sich desselben zu bedienen, und meistens wurde die durch den langen Leiter unmögliche Communication mittelst dieses selben verkürzten Leiters ausführbar.

Die am stärkst ergriffenen Linien waren die von Bordeaux, Toulouse und Marseille. Gegen 7^h Morgens hatte man lebhafte Funken an den Blitzableitern der beiden ersteren. Die Strasburger Linie, verglichen mit Linien von gleicher Länge, schien die geringsten Angriffe zu erleiden; denn mit ihr konnte man am häufigsten arbeiten.

Es gab zwei wohl charakterisirte Maximum-Effecte: 7^h Morgens und $12^h 30'$, sie schienen zu gleicher Zeit auf allen Linien ohne Ausnahme stattzufinden.

Von 3^h bis $3^h 30'$ nahmen die Telegraphirungen, in allen Richtungen, wiederum ihren gewöhnlichen Gang. Allein am Abend, in der Nacht und am anderen Morgen, war die Arbeit ab und zu zeitweise schwierig.

Bei einigen Vorkehrungen und wenn man den Beamten die erforderlichen Unterweisungen gegeben hätte, würde man wahrscheinlich genauere und vollständigere Resultate erhalten haben; allein wir wurden unversehens überfallen. Es ist das erste Mal, dafs solche Effecte in so bedeutendem Maafse nachgewiesen worden sind.

Erscheinungen auf preufsischen Telegraphenlinien.

Hr. Major Chauvin, Director der preufsischen Telegraphen, hat mit grofser Bereitwilligkeit gestattet, Folgendes einem Berichte zu entnehmen, der in der Zeitschrift des Telegraphen-Vereins erscheinen wird. — Die störenden elektrischen Ströme in den Leitungen zeigten sich durch ein rasch aufeinander folgendes Anziehen und Loslassen der Anker an den Elektromagneten und durch starke Ab-

lenkungen nach beiden Seiten an den (verticalen) Galvanometern. Die Nadeln schlugen je nach ihrer Empfindlichkeit 30 bis 70 Grad nach einer Seite heftig aus, gingen dann langsam auf Null und eben so langsam nach der andern Seite. Während dieser Zeit blieben die Anker der Relais fest angezogen, was nicht durch Höherstellung der Contacte und vollständiges Anspannen der Federn verhindert werden konnte. Auf den zu den Eisenbahnen gehörenden Leitungen wurden die Läutwerke auf den Wärterbuden in Thätigkeit gesetzt.

Die Störungen traten auf den von Berlin nach Westen laufenden Linien am 29sten August zwischen 1 und 2 Uhr Morgens ein, wo jede Verbindung mit den Stationen aufhörte. Schon früher waren Meldungen von Störungen von den östlichen Stationen Königsberg, Kowno, Riga, Petersburg eingegangen. Dagegen war am Tage des 29sten die Correspondenz auf den westlichen Linien ungehindert, während sie auf den östlichen zeitweise gestört wurde.

Am 2ten September, wo um 7 Uhr Morgens fast alle Linien benutzt wurden, kamen die Störungen in allen Richtungen vor und hinderten die Correspondenz während 5 bis 40 Minuten. Sie wurden auf folgenden Stationen zuerst bemerkt: 5^h Königsberg, 5^h 55′ Stettin, 6^h 45′ Coblenz und Cöln, 6^h 50′ Berlin, 7^h Kowno und Riga. Gegen 9^h waren die Störungen am stärksten und nahmen bis 9^h 45′ ab, wo mit den meisten Stationen wieder correspondirt werden konnte. Um 9^h 24′ war von Stettin, um 10^h von Cöln aus auf allen Leitungen Verständigung möglich. In Königsberg hingegen dauerte die Störung fort und in Berlin nahm sie bis 1^h so zu, daſs auf den westlichen jede Mittheilung eingestellt wurde. Anzeigen von Störung trafen im Laufe des Tages ein von Hamburg, Breslau, Brüssel, Paris, Amsterdam; von letzterem Orte die Meldung, daſs auch die submarine Leitung nach England von der Störung betroffen worden.

Beobachtungen auf Würtemberger Telegraphenlinien.

(Aus d. Staats-Anzeiger für Würtemberg vom 1. Sept. 1859; vom Redacteur Hrn. Prof. Seyffer mitgetheilt [1]).

In der Nacht vom 28. bis 29. Aug. wurde von 11 Uhr 15 Minuten an bis gegen 12 Uhr Vormittags an allen von Stuttgart ausgehenden Telegraphenlinien ein zeitweises Anziehen der Anker sämmtlicher Apparate auf 20 bis 40 Minuten Dauer bemerkt, das gewöhnlich bei der Heilbronner Linie begann, nach etwa 5′ an die Ulmer Lokallinie und gleich darauf an die directe Ulmer oder Carlsruher Linie und zuletzt an die Tübinger Linie kam. Dieses Anziehen wiederholte sich alle 5 bis 10′ und gegen Morgen alle 2 bis 3′. Von 5 Uhr an erhielt man von verschiedenen Zwischenstationen die Antwort auf Glockenzeichen, jedoch keine verständliche auf Anfragen, da die Anziehung noch fortdauerte. Während dieser Zeit wurden merkwürdige Abweichungen des Galvanometers bemerkt; die Nadeln wechselten in einer Minute 5 bis 6 Mal ihre Stellung bis 40° westlich. Während auf der Ulmer Linie östliche Abweichung war, zeigte sich auf der Bruchsaler Linie westliche Abweichung. Die Ursache dieser Erscheinung findet sich in einem sehr weit ausgedehnten starken *Nordlicht*, das in dieser Nacht von 9 Uhr an bis gegen Morgen allenthalben bemerkt wurde.

Schliefslich noch die Bemerkung, dafs das erwähnte Nordlicht nicht allein in Deutschland und Frankreich beobachtet wurde, sondern auch in Italien, wo bekanntlich diefs Phänomen nur selten sichtbar wird. Hr. Secchi sah es zu Rom am 29. Aug. 2^h nach Mitternacht und schildert es als sehr prachtvoll, indem der Himmel mit einem rothen Schleier überzogen war, den sehr helle Lichtsäulen durch-

1) Aus derselben Quelle wurde uns schon 1857 ein ähnlicher Fall von elektromagnetischen Einflufs des Nordlichts mitgetheilt, siehe diese Ann. Bd. 102, S. 643. Früher noch, und vielleicht zuerst, nämlich am 17. Nov. 1848 ist dieser Einflufs von Hrn. Highton, Telegraphen-Ingenieur der *London and North-Western Railway* wahrgenommen worden (*Compt. rend. T. XXVIII, p.* 46); auch hat man ihn 1853 in England am Baine'schen Schreibe-Telegraphen beobachtet (*Cosmos, T. III, p.* 119.)

furchten. Auch nahm er eine starke Störung an den magnetischen Instrumenten gewahr. Die Declination variirte um 34', die Inclination um 42' und die Intensität so stark, dafs die Instrumente zu ihren Scalen heraustraten, wornach die Schwankung bei der horizontalen Kraft nicht geringer als 0,0135 und bei der verticalen nicht geringer als 0,0075 seyn konnte. Die magnetische Störung hielt auch am folgenden Morgen in merkwürdiger Stärke an. (*Compt. rend. T.* 49, *p.* 347).

An denselben Tagen sind übrigens an verschiedenen Orten auch heftige Gewitter und Stürme beobachtet worden (Fournet, a. a. O. *p.* 397).

XII. *Notiz über elektrische Diaphragma-Apparate; von G. Quincke.*

Im 107. Bande dieser Annalen S. 40 habe ich ein Verfahren beschrieben, um an einem Multiplicator von wenigen Windungen die elektrischen Ströme sichtbar zu machen, welche entstehen, wenn Wasser durch poröse Korper strömt. Es wurde dort ein Cylinder aus gebranntem Thon als poröser Körper angewandt. Ich habe jedoch jetzt gefunden, dafs, wenn man Schwefelblumen als poröses Diaphragma anwendet; die elektromotorische Kraft unter sonst gleichen Umständen eine ungleich gröfsere ist, und dafs sich diese Substanz deshalb besser als gebrannter Thon zur Construction eines Diaphragma-Apparates eignet, so dafs es gar keine Schwierigkeiten mehr hat schon bei geringen Druckkräften die elektrischen Ströme nachzuweisen. Indem ich mir die Veröffentlichung der specielleren Messungen vorbehalte, bemerke ich nur noch, dafs ich bei diesen elektrischen Strömen auch freie Elektricität und chemische Zersetzungen habe mit Sicherheit nachweisen können.

Berlin, den 2. September 1849.

XIII. *Einige Methoden, die akustischen Schwebungen oder Stöſse für das Auge sichtbar zu machen; von Dr. F. Melde in Marburg.*

Vor einiger Zeit erhielt ich durch Hrn. Prof. Marbach in Breslau die zufällige Mittheilung, daſs man mittelst zweier Zungenpfeifen, welche recht tiefe Töne geben, und *durchschlagende* Zungen besitzen, im Stande sey, die akustischen Schwebungen oder Stöſse für das Auge sichtbar zu machen. Bringt man nämlich, nach der Angabe des Hrn. Prof. Marbach, zwei solche Pfeifen, die etwa 1 Elle weit von einander entfernt sind, gleichzeitig zum Tönen, so sieht man sehr deutlich, wie die Zungen neben den gewöhnlichen Schwingungen, welche sichtbar sind, wenn jede Pfeife einzeln angeblasen wird, noch sehr gewaltige Bewegungen machen im Takte der Stöſse [1]).

Da mir im Augenblicke zwei passende Pfeifen der Art nicht zu Gebote standen, so versuchte ich einen anderen Weg einzuschlagen, indem ich zur Hervorbringung der Stöſse zwei *Labialpfeifen* benutzte. Zu dem Ende richtete ich zwei ursprünglich offene und ungefähr gleichen Ton gebende Labialpfeifen so ein, daſs mittelst verschiebbarer Stempel die Höhe des Tons in beiden modificirt werden konnte, wenigstens innerhalb der Gränzen einer Octave. Somit hatte ich ein Mittel, um Stöſse in jeder Tonlage zwischen diesen Gränzen hervorzubringen.

Als zweites Hülfsmittel verfertigte ich mir zwei Pappröhren von der Länge der erwähnten Pfeifen, und von denen die eine mit einiger Reibung über der anderen hin und her geschoben werden konnte, so daſs man, beim vollständigen Ausziehen, eine Röhre von doppelter Länge erhielt

1) Derselbe Versuch wurde mir und anderen Physikern vor länger als einem Jahr vom hiesigen Orgelbauer Lange gezeigt. Es hatten dabei die Zungenpfeifen eine elastische Wand. *P.*

als eine allein besafs. Der Durchmesser der Röhren betrug ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll.

Weiterhin wurde eine dieser Papprõhren am einen Ende mit einer feinen und wohl angespannten Membran vom sogenannten Seidenpapier überzogen, die man mittelst Gummilösung noch etwas steifer machen kann. Die nun so vorbereitete Röhre hält man etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fufs von den Orgelpfeifen entfernt fest und streut auf die Membran oben Sand.

Ist diefs geschehen, so bringt man eine der Pfeifen zum Tönen und modificirt die Höhe des Tons so lange, bis der Sand anfängt, sich heftig zu bewegen. Nimmt man nun die zweite Pfeife so, dafs sie mit der ersten Stöfse macht, so sieht man, wie beim gleichzeitigen Anblasen beider Pfeifen der Sand sich im Takte dieser Stöfse bewegt, und man erkennt leicht wie diese letzteren Bewegungen verschieden sind von denen, welche entstehen, wenn eine Pfeife allein tönt.

Bei dieser Art den Versuch anzustellen hat man blofs *eine* Pappröhre nöthig und mufs den Ton der *Pfeifen* so lange modificiren, bis der Sand die gröfst möglichen Schwingungen macht. Stekt man aber beide Pappröhren in einander, so kann man umgekehrt, wenn die Pfeifen in einer *beliebigen* Tonlage schon Stöfse machen, die eine Pappröhre so weit ausziehen bis der Sand die gewünschten Bewegungen macht.

Um jedoch einen dem Versuche mit *Zungen*pfeifen mehr ähnlichen anzustellen, kann man auf sehr einfache Art folgendermafsen verfahren.

Man klebe nämlich an die obere Lippe einer der oben erwähten Labialpfeifen einen etwa 1 Zoll breiten Streifen Seidenpapier, dessen unteres Ende über die Mundöffnung frei hinausragt und etwas nach vorn gebogen ist. Dieser Papierstreifen, den man unten auch wohl noch in eine Spitze zuschneiden kann, geräth nun, sobald die Pfeife angeblasen wird, in deutlich sichtbare Schwingungen. Läfst man nun neben der ersten Pfeife die zweite gleichzeitig mittönen, und machen beide Pfeifen Stöfse, so erkennt das Auge sehr

deutlich an dem Papierstreifen die taktmäfsigen Bewegungen, welche die Stöfse hervorrufen, im Gegensatz zu denen, welche entstehen, wenn die erste Pfeife allein tönte.

XIV. *Zur Theorie der Sinusbussole; von Dr. W. Matzka,*

Prof. der Mathematik an d. Univ. zu Prag.

»Man denke sich an einer *Sinusbussole*, noch allgemeiner als an Gaugain's Tangentenbussole, eine Vorrichtung dergestalt angebracht, dafs man den mitten inne zwischen ihren beiden Polen liegenden Drehpunkt der um eine lothrechte Axe, *wagrecht* schwebend, sich drehenden Magnetnadel *wo immer* in eine, gegen den metallenen Stromreif *unverrückbare*, Stelle bringen könne. Ferner mache man die geschlossene Linie dieses Stromringes *eben*, stelle ihre Ebene *lothrecht* auf, richte sie um eine *lothrechte* Axe drehbar ein, und drehe bei den Beobachtungen selbst diese Strom-Ebene so weit, bis die Magnetnadel mit derselben jedesmal entweder gleichlaufend oder einen gewissen von vornhinein festgestellten Winkel, z. B. 10, 20, 30, 45, 60 Grad bilde; lese endlich den Ablenkungswinkel der Nadel vom magnetischen Meridian an dem unter ihr liegenden Bussolenkreise ab. Dann ist die gesuchte Stärke des galvanischen Stromes *jedenfalls zum Sinus dieses Ablenkungswinkels genau proportionirt*, es mag 1) der *Stromring was immer für eine* (ebene) geschlossene *Linie bilden*, 2) der *Drehpunkt der Nadel wo immer*, jedoch mit der Ebene und Linie des Stromes dermafsen *unverrückbar* verbunden, angebracht seyn, dafs er um die scheitelrechte Drehungsaxe der Strom-Ebene einen wagrechten Kreis durchlaufen und 3) *die Nadel* am Schlusse ihrer Ablenkung *was immer für einen bestimmten Winkel*

mit der Strom-Ebene oder mit dem zu ihr gleichlaufenden Durchmesser des graduirten Bussolenkreises *machen.*«

Eine vollständige Entwicklung dieser Sätze gedenke ich nächstens in Grunert's Archiv zu geben.

XV. *Ueber die Constitution des Triphylins von Bodenmais; von G. C. Wittstein.*

In dieser Zeitschrift, Bd. 107, S. 436, wies F. Oesten vor Kurzem nach, dafs der Triphylin von Bodenmais weder nach der Formel $4RO + PO_5$ (Baer), noch $(3RO + PO_5) + (4RO + PO_5)$ (Rammelsberg), sondern, wie schon Fuchs gefunden, nach $3RO + PO_5$ zusammengesetzt ist.

Es ist dem Verf. aber entgangen, dafs ich ganz denselben Nachweis schon vor 8 Jahren geliefert habe. Wenn ihm auch meine Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie, wo Bd. I, S. 506 die betreffende Originalabhandlung nachzulesen, fern liegen sollte, so hätte doch beim Nachschlagen der Literatur wenigstens der Liebig-Kopp'sche Jahresbericht für Chemie etc. nicht übersehen werden dürfen, welcher in dem Referate für 1852, S. 889 einen kurzen Auszug meiner Arbeit aufgenommen hat.

Zugleich machte ich damals darauf aufmerksam, dafs der Triphylin einen kleinen Antheil des Eisens als *Oxyd* enthält, wovon meine Vorgänger nichts erwähnt hatten, und der auch von Oesten übersehen worden ist.

XVI. *Nachträgliches über die Feuerkugel vom 4. August 1858.*

Unter den über dieses Meteor gemachten Beobachtungen, welche in den Ann. Bd. 104, S. 655 zusammengestellt sind, rührt eine (in verstümmelter Form von der Vossischen Zeitung aufgenommen) von mir her. Ich würde nicht darauf zurückkommen, wenn nicht alle Nachrichten eine nachfolgende akustische Erscheinung entweder nicht erwähnten oder gerade zu in Abrede stellten. So natürlich ein nachfolgendes akustisches Phänomen einer explosiven Lichterscheinung an und für sich ist, so natürlich erwartete ich dieselbe und bereitete die gleichzeitigen Zeugen darauf vor und bat um Stille. Etwa 3 Minuten nach der Explosion (genauer vermag ich die Zeit nicht anzugeben, weil ich Sekunden nicht sehen konnte), nachdem wir es fast schon aufgegeben hatten etwas zu hören, vernahmen wir (11 Personen) einen fernen dumpfen Donner. Es war aber der Ort der Beobachtung so sehr günstig, daſs eine Täuschung nicht vorliegen konnte. Der Himmel wolkenleer, ein wirklicher Donner nicht gut zu erwarten; Kanonendonner (von Spandau als zunächst liegend) in der Richtung nach Norden hin nicht zu erwarten. Der See Liepnitz, beim Vorwerke Uetzdorf, gehört zur Gräfl. Redern'schen Lanker Forst Revier, ist über 500 Morgen groſs und liegt ringsum meilenweit von Wald umschlossen; es herrscht also dort zu so spät abendlicher Weile (10 Uhr) die tiefste Stille. In solcher Naturumgebung waren natürlich die Lichteffecte des Meteors sehr prächtig und erregten bei allen Augenzeugen die gröſste Ueberraschung. Lanke ist nur 4 Meilen von hier nordwestlich, von Bernau noch eine gute Meile nördlich.

Berlin, 28. Sept. 1859.

Dr. C. Strahl.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstraſse 18.

1859. ANNALEN №. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CVIII.

I. *Einige Beiträge zur Kenntnifs des Strychnins und des Brucins; von Dr. C. Stahlschmidt.*

In den Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 16 haben Kekulé und v. Planta eine Untersuchung über Coniin und Nicotin veröffentlicht, durch welche dargethan ist, dafs das Coniin als ein Ammoniak angesehen werden kann, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch die Atomengruppe $C_{16}H_{14}$ vertreten sind, das andere Atom Wasserstoff sich hingegen noch im ursprünglichen Zustande befindet und durch ein anderes Radical vertreten werden kann. Sie ersetzten dasselbe durch Aethyl und Methyl und stellten ebenso die dem Ammonium entsprechende Verbindung, das Aethyl-Methyl-Coniinhydrat dar. Nach den beiden genannten Chemikern kann ebenso in dem Nicotin ein Atom H durch Aethyl vertreten werden. Gleichzeitig habe ich gezeigt (Ann. der Chem. u. Pharm. XC, 218) dafs dieses Atom Wasserstoff auch durch Aethyl und Amyl substituirt werden kann. Beide Untersuchungen haben das Resultat geliefert, dafs dem Nicotin die Formel $C_{10}H_7N$ zukommt und nicht, wie dieses früher angenommen wurde, die Formel $C_{20}H_{14}N_2$.

Schon viel früher wurde gezeigt, dafs auch in einigen nicht flüchtigen Pflanzenbasen Wasserstoff durch ein Radical ersetzt werden kann. Versuche, welche ich in dieser Richtung mit Cinchonin und Chinidin angestellt habe, haben dargethan, dafs sich auch in diesen Basen ein vertretbares Wasserstoffatom befindet, wodurch Basen erzeugt werden, die dem Ammoniumoxydhydrat entsprechen. Ich

habe ferner nachgewiesen, dafs sich bei dem Zusammenbringen von Jodmethyl und Chinin beide vereinigen und dadurch das jodwasserstoffsaure Salz einer substituirten Base erzeugt wird, welches sich leicht in kochendem Wasser löst, und beim Erkalten krystallisirt erhalten wird.

Nach Strecker's Untersuchung (*Compt. rend. de l'Acad. XXXIX*, 59) verhält sich das Chinin zu Jodmethyl und Jodaethyl gerade so, wie das Chinidin und Cinchonin zu den beiden Jodverbindungen. Es vereinigt sich mit denselben direct zu den jodwasserstoffsauren Salzen, welche Basen entsprechen, die im freien Zustande dem Typus Ammoniumoxydhydrat angehören. In allen drei Basen befindet sich nach Strecker's, so wie auch nach meinen Untersuchungen, nur ein Atom Wasserstoff, welches durch ein Radical vertreten werden kann.

Untersuchungen, welche ich mit Strychnin und Brucin angestellt habe, und die zum Zwecke hatten nachzuweisen, ob die beiden Basen zum Typus Ammoniak oder Ammoniumoxydhydrat gehören und ob überhaupt ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch ein organisches Radical vertreten werden können, haben aufser Zweifel gestellt, dafs die beiden genannten Basen zum Typus Ammoniak gehören.

In Folgenden finden sich die Resultate der Untersuchung, nach dem befolgten Gange derselben zusammengestellt.

Jodwasserstoffsaures Methyl-Strychnin.

$C_{44}H_{25}N_2O_4J$.

Bringt man in einen Kolben zu fein gepülvertem Strychnin Jodmethyl im geringen Ueberschufs, so dafs die Masse breiartig wird, so tritt nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaction ein. Die Mischung erwärmt sich bedeutend und bildet nachdem eine harte zusammengebackene Masse.

Um keinen Verlust an Jodmethyl zu erleiden ist es gut den Kolben gleich im Anfange mit einem Liebig'schen Kühlapparate zu verbinden, vermittelst welchem das von

selbst überdestillirende Jodmethyl condensirt wird und aufgefangen werden kann.

Nach Verlauf einiger Stunden, während welcher Zeit der untere Theil des Kolbens im Wasserbade etwas erwärmt werden darf, wodurch dann der letzte Rest des Strychnins mit dem Jodmethyl eine Verbindung eingeht, wird im Wasserbade das überschüssige Jodmethyl abdestillirt und die zurückbleibende Masse in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in feinen perlmutterglänzenden Blättchen und im vollständig reinen Zustande aus, so dafs es nicht nöthig ist, dasselbe, behufs der Reinigung, nochmals umkrystallisiren zu müssen.

War das Strychnin nicht fein gepulvert, oder hatte man nicht genugsam dafür gesorgt, dafs dasselbe innig mit dem Jodmethyl gemengt war, so findet man, dafs immer ein Theil desselben der Verbindung entgangen ist, und zwar bleibt dann beim Auflösen des jodwasserstoffsauren Methyl-Strychnins ein weifser pulverförmiger Rückstand, welcher unverbundenes Strychnin ist. In diesem Falle ist es gut, das Ganze nochmals zu pulvern und mit Jodmethyl zu befeuchten, ehe man die ganze Masse im Wasser auflöst, oder aber, man kann auch den Rückstand für sich pulvern und alsdann mit Jodmethyl zusammenbringen.

Das erhaltene Salz wird durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliefspapier geprefst und alsdann getrocknet. Es löst sich sehr leicht in kochendem Wasser auf, ist hingegen schwerlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Ein Theil Salz bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 212 Theile Wasser zur Lösung. Im krystallisirten Zustande ist es wasserfrei. Mit löslichen Silbersalzen zusammengebracht, wird es zerlegt, unter Bildung von Jodsilber und einem entsprechenden Methylstrychninsalze. Beim Erhitzen des jodwasserstoffsauren Methyl-Strychnins schwärzt es sich, schmilzt und wird zerlegt, unter Entwickelung von weifsen Dämpfen. Es verbrennt hierauf mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung einer porösen Kohle.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde bei 100° C. getrocknet.

0,432 Grm. Salz gaben 0,2128 Grm. Jodsilber = 0,1151 Grm. Jod.

0,275 Grm. Salz gaben 0,1355 Grm. Jodsilber = 0,0732 Grm. Jod.

0,283 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung 0,571 Grm. Kohlensäure und 0,148 Grm. Wasser:

	berechnet:	gefunden:	
C_{44}	55,45	55,1	
H_{25}	5,25	5,81	
N_2	—	—	
O_4	—	—	
J	26,69	26,60	26,64

Dem jodwasserstoffsauren Methyl-Strychnin gebührt hiernach die Formel $C_{44}H_{25}N_2O_4J$, woraus hervorgeht, dafs durch die Einwirkung des Jodmethyls auf Strychnin bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertrieben wird.

Um die sich von selbst stellende Frage, ob nicht noch ein zweites Atom Wasserstoff im Strychnin durch ein organisches Radical vertretbar sey, zu beantworten, wurde eine neue Menge Strychnin mit einem Ueberschufs von Jodmethyl in ein Glasrohr eingeschmolzen und einen halben Tag lang im Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde das in der Röhre befindliche Salz durch Krystallisation gereinigt, bei 100° getrocknet und hierauf der Jodgehalt desselben bestimmt. 0,2745 Grm. Salz gaben 0,1365 Grm. Jodsilber = 0,0738 Grm. J = 26,88 Proc.

Hierdurch ist erwiesen, dafs sich in dem Strychnin nur ein Atom Wasserstoff im vertretbaren Zustande befindet und dafs demnach die Formel des jodwasserstoffsauren Methyl-Strychnin

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} J$$

geschrieben werden mufs.

Methylstrychninhydrat. $\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$

Das Material zur Darstellung der freien Base ist das jodwasserstoffsaure Salz derselben. Man erhält die Base im Hydratzustande aus diesem Salze, wenn man dasselbe mit frischgefälltem Silberoxyd zusammenbringt. Da das jodwasserstoffsaure Methylstrychnin in kaltem Wasser schwer löslich ist und die Einwirkung des Silberoxydes auf eine heifse concentrirte Lösung des Salzes Verlust verursacht, so verfährt man am vortheilhaftesten auf die Weise, dafs man das jodwasserstoffsaure Salz mit der drei- und vierfachen Menge Wasser anrührt und alsdann das Silberoxyd zusetzt. Es bildet sich dann sofort Jodsilber und eine Lösung der freien Base.

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} J + AgO = \left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$
$$+ AgJ$$

Im Anfange, wenn alles Jod des Salzes durch Silberoxyd gefällt ist und das Jodsilber sich mit allen seinen Eigenschaften abgesetzt hat, ist die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos. Nach einiger Zeit aber färbt sie sich schwach violett, nimmt bald darauf die Farbe des übermangansauren Kalis an, die alsdann sehr rasch, besonders beim Erwärmen der Lösung in ein dunkeles Weinroth übergeht. Beim Abdampfen der Lösung färbt sie sich dunkelolivengrün unter Abscheidung eines schwarzen harzartigen Körpers. Nach längerem Stehen an der Luft, während welcher Zeit die Lösung so viel Wasser verloren hatte, dafs sie syrupartig geworden war, hatte sich eine dünne Krystallkruste auf dem Boden des Gefäfses abgesetzt, welches ein Beweis war, dafs die neue Base überhaupt krystallisationsfähig sey. Trotzdem ich aber eine grofse Menge jodwasserstoffsaures Methyl-Strychnin zersetzt hatte und die Mutterlauge noch längere Zeit, theils an der Luft, theils über concentrirter Schwefelsäure stehen liefs, schied sich

nichts krystallinisches mehr aus; im Gegentheil, die Mutterlauge war zu einem dunkelen amorphen harzähnlichen Körper eingetrocknet. Durch diese Operation hatte ich so wenig krystallisirte Base gewonnen, dafs es nicht möglich war, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Fein gerieben mit wenig Wasser abgewaschen und bei 140° C. getrocknet, blieb mir so viel übrig, als ich zu einer Analyse bedurfte. Allein die Resultate der Analyse waren zu wenig befriedigend; sie stimmten mit der vorausgesetzten Formel gar nicht überein.

Den Grund des Mifslingens dieses Versuches glaubte ich in einem zugefügten Ueberschufs von Silberoxyd suchen zu müssen, welches dann, nachdem die Base in Freiheit gesetzt war, auf solche oxydirend einwirken konnte. Ein zweiter Versuch, bei welchem ich eine nicht hinreichende Quantität Silberoxyd zusetzte, überzeugte mich aber bald, dafs meine Voraussetzung falsch war. Selbst die kleinste Menge Silberoxyd wirkte theilweise oxydirend auf die Base ein, solche in ein Product umwandelnd, welches nacheinander die verschiedenen Färbungen zeigte und nachher als harzartiger Körper zurückblieb.

Dieser Körper scheint mir ein kohlensaures Salz einer anderen Base zu seyn, entstanden aus den Elementen des Methyl-Strychnins, denn beim Zusatz einer Säure z. B. Salzsäure, löst sich derselbe zu einer dintenartigen Flüssigkeit auf unter Entwicklung von Kohlensäure. Aus dieser fällt durch einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali haltiger Kalilauge derselbe unverändert heraus und bildet zunächst eine theerartig aussehende dickflüssige Masse, die dann an der Luft zu dem dunkelen amorphen Körper eintrocknet. In reinem Wasser, so wie in Alkohol ist derselbe leicht löslich; aus beiden Lösungen kann aber auf keine Weise ein krystallisirtes Product gewonnen werden.

Bei einem successiven Zusatz von Silberoxyd zu dem jodwasserstoffsauren Salz, war allerdings die Färbung nicht so bedeutend und ich erhielt auch mehr krystallisirte Base, aber doch immer noch so wenig, dafs sie in keinem Ver-

hältnisse stand zu der verbrauchten Menge des Salzes. Zwar enthielt die Mutterlauge noch eine beträchtliche Menge freier Base, wie sich später ergab, wenn sie mit einer Säure neutralisirt wurde, allein diese wurde durch den färbenden Körper und durch eine variirende Menge gleichzeitig gebildetem kohlensaurem Methyl-Strychnin, entstanden durch eine aequivalente Menge kohlensaurem Silberoxyd, am Krystallisiren gehindert. (Das Kali, welches zum Fällen des Silberoxydes gebraucht wurde enthielt eine geringe Menge kohlensaures Kali). Zur Darstellung gröfserer Mengen Methyl-Strychninhydrat schien daher dieser Weg ungeeignet, weshalb ich mich veranlafst sah ein anderes, weniger kostspieliges Verfahren einzuschlagen. Nach einigen vergeblichen Versuchen überzeugte ich mich, dafs das schwefelsaure Salz der Base sich am Besten zur Darstellung der freien Base eignete und auch leicht ohne jegliche Schwierigkeit in gröfseren Mengen und von vollkommener Reinheit dargestellt werden konnte.

Zu dem Ende brachte ich jodwasserstoffsaures Methyl-Strychnin mit einer aequivalenten Menge schwefelsauren Silberoxyds zusammen und fügte dann soviel Wasser hinzu, dafs sich das schwefelsaure Methyl-Strychnin auflösen konnte. Die Mischung liefs ich unter öfterem Umrühren mehrere Stunden lang stehen; nach dieser Zeit war alles schwefelsaure Silberoxyd zersetzt, das Jodsilber hatte sich vollständig abgeschieden und die Lösung enthielt schwefelsaures Methyl-Strychnin. Diese Lösung wurde nun durch Barytwasser zersetzt und alsdann, ohne den schwefelsauren Baryt vorher abzufiltriren, im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand aus freier Base, schwefelsaurem und geringen Mengen von kohlensaurem Baryt bestehend, wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, filtrirt und die dadurch erhaltene Lösung von Methyl-Strychnin zur Krystallisation hingestellt.

Auch bei diesem Verfahren färbte sich die Lösung während des Abdampfens schwach violett und nachher olivengrün, allein sie blieb stets dünnflüssig und setzte beim Er-

kalten schön ausgebildete stark glänzende $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll lange Krystalle an. Dieselben sind stets schwach gelb gefärbt und konnten selbst durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht ganz farblos erhalten werden.

An der Luft bleiben die Krystalle unverändert, ebenso unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Bei 100° C. fangen sie an zu verwittern, ein Beweis, dafs sie Krystallwasser enthalten, verlieren jedoch dasselbe erst zwischen 130 bis 140° C. vollständig.

Die Krystalle wurden bei 130 bis 140° C. getrocknet und alsdann der Analyse unterworfen:

a) 0,4065 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,0285 Grm. Stickstoff.

b) 0,2822 Grm. Substanz gaben 0,2147 Grm. Stickstoff.

a) 0,1567 Grm. Substanz gaben 0,1068 Grm. Wasser nur 0,4151 Grm. Kohlensäure.

b) 0,1917 Grm. gaben 0,128 Grm. Wasser und 0,5094 Grm. Kohlensäure.

c) 0,2072 Grm. gaben 0,1403 Grm. Wasser und 0,555 Grm. Kohlensäure.

d) 0,1613 Grm. gaben 0,1113 Grm. Wasser und 0,4245 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen der getrockneten Base sind daher enthalten.

		gefunden			
	berechnet	*a*	*b*	*c*	*d*
C_{44}	73,95	72,24	72,51	73,07	71,79
H_{25}	7,00	7,57	7,41	7,52	7,67
N_2	7,84	7,01	7,61	»	»
O_4	»	»	»	»	»

a) 0,1588 Grm. krystallisirte Base verloren bei 135° C. 0,026 Grm. Wasser.

b) 0,7690 Grm. Base verloren 0,132 Grm. Wasser.

c) 0,4725 Grm. verloren 0,0790 Grm. Wasser.

Die krystallisirte Base enthält somit in 100 Theilen an Krystallwasser:

	a	b	c
	16,36	17,16	16,72

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{44}\,H_{21}\,N_2\,O_4 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O + 8HO$

verlangt 16,78 Proc. Wasser.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die krystallisirte Base nur langsam und schwierig das Wasser verliert und die letzten Spuren erst bei einer Temperatur, bei der sie sich gelb färbt, so hielt ich es für nöthig eine Analyse der krystallisirten Base vorzunehmen.

0,2382 Grm. krystallisirte Base gaben bei der Verbrennung 0,538 Grm. Kohlensäure und 0,171 Grm. Wasser.

C_{44}	61,17	61,5	berechnet.
H_{33}	7,97	7,7	
N_2			
O_{13}			

Das Methyl-Strychninhydrat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, hingegen sehr wenig löslich in Aether. Die Lösung fällt aus Kupfer, Thonerde, Eisenoxyd, Nickel, Kobalt und vielen anderen Salzen die betreffenden Oxyde, Thonerdehydrat wird aber nicht von ihr gelöst. Beim Erhitzen entwickelt sie zuerst weifse Dämpfe, dann schmilzt sie, färbt sich dunkel und verbrennt mit russender Flamme unter Rücklassung von Kohle.

Bringt man Methyl-Strychninhydrat mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, oder mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure zusammen, so färbt es sich nicht wie das Strychnin violett, sondern es entsteht eine braune Masse, die sich im Wasser mit schön rother Farbe auflöst. Die Färbung verschwindet nach Verlauf von 24 Stunden, sogleich beim Erwärmen. Am Besten stellt man den Versuch auf die Weise an, dafs man zu einer Lösung des Methyl-Strychnins einige Tropfen doppelt chromsaurer Kalilösung setzt, und alsdann einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Augenblicklich entsteht alsdann ein braunrother Niederschlag, oder bei zu grofser Verdünnung der Reagentien die blut-

rothe Färbung der Lösung. Letztere geht bei Zusatz von mehr Wasser in ein schönes Violett über ähnlich demjenigen von übermangansaurem Kali.

Bringt man auf ein Uhrglas einen Krystall von Methyl-Strychnin und ebenso einen solchen von doppeltchromsaurem Kali und setzt alsdann einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, so entsteht der braune Körper. Fügt man jetzt Wasser hinzu, so schwimmen dünne Häutchen der braunen Verbindung auf dem Wasser umher. Dieselben sind im durchgehenden Lichte betrachtet braunroth, im reflectirten hingegen sind sie grün und prachtvoll glänzend, ganz so wie die Decke der Goldkäferflügel.

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, verändert sich das Methyl-Strychnin nicht; beim Erhitzen entsteht eine gelbe und später eine dunkle Lösung. Leitet man Chlor in eine Lösung der Base, so bleibt sie klar ohne Aenderung ihrer Farbe.

Mit chlorsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht erleidet das Methyl-Strychnin keine Veränderung, bei Zusatz von Wasser entsteht aber sogleich eine blutrothe Färbung, gerade so wie mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Concentrirte Salpetersäure mit Methyl-Strychnin in Berührung gebracht, löst dasselbe unter Bildung einer gelbrothen Flüssigkeit auf. Beim Erhitzen wird dieselbe heller. Dabei entwickelt sich Stickoxyd, und wahrscheinlich salpetrigsaures Methyloxyd. Setzt man zu der gelbrothen Lösung Zinnchlorür, so wird sie dunkelroth; bei einem gröfseren Zusatz entsteht ein weifser flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen auflöst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wird.

Die gelbrothe Lösung des Methyl-Strychnins in Salpetersäure scheidet auf Zusatz von viel Wasser einen weifsen flockigen Körper ab.

Das Methyl-Strychnin, obgleich es sehr löslich, besitzt nicht den bitteren Geschmack, welcher den nicht flüchtigen Basen im Allgemeinen eigen ist. Die merkwürdigste Eigen-

schaft die es besitzt, durch welche es sich hauptsächlich vom Strychnin unterscheidet und die im höchsten Grade überrascht, ist die, dafs es nicht giftig ist. Versuche, die ich darüber anstellte, lehrten mich, dafs es in grofsen Dosen, kleinen und sonst gegen giftige Alkaloïde empfindlichen Thieren eingegeben werden kann, ohne dafs dieselben im Mindesten ein Unwohlseyn verrathen. Ich gab einem erwachsenen Kaninchen zuerst einen halben Gran Methyl-Strychnin in wenig Wasser gelöst ein und gleich darauf nach Verlauf von 10 Minuten, während welcher Zeit es munter Gras frafs und kein Unwohlseyn verrieth noch $1\frac{1}{2}$ Gran. Aber auch diese Dosis war von keiner Wirkung, man merkte nicht im Mindesten, dafs das Thier auf irgend eine Weise unangenehm berührt worden sey. Als ich es frei umher laufen liefs, hüpfte es munter zu seinem Futter und frafs begierig weiter. Nach Verlauf von zwei Stunden flöfste ich ihm wieder 4 Gran Methyl-Strychnin in Form einer concentrirten Lösung ein, ohne dafs im Geringsten eine nachtheilige Wirkung auf das Thier sich kund gegeben hätte. Ich wartete jetzt 12 Stunden und bemerkte auch in dieser Zeit nicht, dafs sich bei dem Thiere ein Unwohlseyn einstellte, vielmehr hatte es sein Futter in dieser Zeit vollsändig aufgefressen.. Ich brachte ihm jetzt 5 Gran Methyl-Strychnin auf einmal bei, aber weder im Anfange noch im Verlaufe des Tages wurde es krank, es genofs das ihm dargereichte Futter mit dem gröfsten Appetit und war munter wie zuvor. Das Thier hatte somit im Laufe von 24 Stunden 11 Gran Methyl-Strychnin eingegeben bekommen, ohne im Mindesten davon afficirt worden zu seyn. Nachdem ich das Thier noch einen Tag lang beobachtet hatte, in dieser Zeit aber nichts Auffälliges bemerken konnte, machte ich einen Gegenversuch mit reinem Strychnin. Ich brachte dem Thier $\frac{1}{10}$ Gran in Form eines feinen Pulvers auf die Zunge und liefs es dann im Zimmer frei umherlaufen. Nach ungefähr 5 Minuten stellten sich Krämpfe ein und im Moment darauf der Tod.

Die angestellten Versuche beweisen also, dafs durch Sub-

stitution von einem Atom Wasserstoff in dem Strychnin ein Körper entsteht, der zwar der chemischen Constitution nach identisch mit dem Strychnin ist, der aber von diesem in seinen Haupteigenschaften wesentlich abweicht. Er ist nicht bitter, leicht in Wasser löslich und trotz dieser Eigenschaft, was am meisten auffällig, nicht giftig. Dabei ist der neu entstandene Körper eine Base, welche sich mit Säuren zu gut krystallisirbaren Salzen vereinigt.

Das Methyl ist also hiernach ein Radical, welches unter gewissen Umständen die Eigenschaften eines Körpers vollständig umzuändern vermag. Ein Analogon zu diesem eigenthümlichen Verhalten kennen wir bereits an dem Acetonitril oder Cyanmethyl, welches nach Dumas, Malaguti und anderen nicht giftig ist, trotzdem es doch betrachtet werden mufs als Cyanwasserstoff, in welchem der Wasserstoff durch Methyl vertreten ist. In diesem speciellen Falle wirkt das Aethyl anders, denn in dem Cyanmethyl besitzen wir einen Körper, der nach Pelouze mit der Blausäure die giftigen Eigenschaften theilt. Es wäre somit wohl interessant zu untersuchen, ob ein Aethyl-Strychnin, welches, dieses läfst sich wohl mit Bestimmtheit behaupten, sicher dargestellt werden kann, mit dem Strychnin die giftigen Eigenschaften gemein hat, oder ob es sich in dieser Beziehung so verhält wie das Methyl-Strychnin.

Eine andere Frage, die für die Physiologie von Interesse seyn könnte, wäre die, zu untersuchen, ob das Strychnin seine medicinischen Eigenschaften seiner gleichzeitigen giftigen Wirkung verdanke, oder ob das nicht giftige Methyl-Strychnin in dieser Richtung mit dem Strychnin Hand in Hand gehe. Im letzteren Falle könnten in Krankheitsfällen die medicinischen Gaben verstärkt und somit eine gröfsere Wirkung erzielt werden.

Zur Darstellung der Methyl-Strychninsalze kann man entweder die Lösung der freien Base mit der entsprechenden Säure sättigen, oder aber das jodwasserstoffsaure Salz mit dem Silbersalz der betreffenden Säure zusammenbringen. Im ersteren Falle kann man die Lösung der freien Base

ganz gut verwenden, die man aus dem jodwasserstoffsauren Methyl-Strychnin vermittelst Silberoxyd erhalten hat, nur mufs man in diesem Falle dieselbe gleich mit der Säure neutralisiren.

Die Salze des Methyl-Strichnins sind alle leicht löslich, viele krystallisiren schön und regelmäfsig, andere sind hingegen schwer in schönen und gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Im Folgenden werde ich die Salze aufführen, welche ich dargestellt und untersucht habe.

Bromwasserstoffsaures Methyl-Strychnin.

$$\left.\begin{array}{c} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{array}\right\} Br.$$

Man erhält es, indem man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Methyl-Strychnin mit einer eben solchen Lösung von Bromkalium zusammenbringt. Es entsteht sogleich ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen wird. Aus heifsem Wasser umkrystallisirt, erhält man es völlig rein. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, dahingegen leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Im Uebrigen verhält es sich ganz so wie das jodwasserstoffsaure Salz und ist wie dieses wasserfrei. 0,554 Grm. Salz bei 130° getrocknet gaben 0,047 Grm. Brom = 18,5 Proc. Obige Formel fordert 18,64 Proc.

Chlorwasserstoffsaures Methyl-Strychnin

$$\left.\begin{array}{c} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{array}\right\} Cl + 4HO$$

entsteht, wenn man eine Lösung der Base mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, oder wenn man das schwefelsaure Salz durch Chlorbaryum zersetzt. Das Salz krystallisirt in schönen $\frac{1}{2}$ Zoll langen Prismen, welche das Licht stark brechen. Es löst sich in kaltem und besonders in heifsem Wasser und ebenso in Alkohol auf. Mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure vermischt, zeigt es diesel

ben Reactionen wie die freie Base. Ueber Schwefelsäure unter den Exsiccator gebracht, verwittert es und verliert sein Krystallwasser bei 100° C. vollständig.

0,280 Grm. Salz verloren im Wasserbade 0,023 Grm. Wasser.

0,256 Grm. Salz bei 100° C. getrocknet, gaben 0,094 Grm. Chlorsilber.

0,173 Grm. Salz gaben bei der Verbrennung 0,434 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden
C_{44}	68,44	68,66
H_{25}	6,87	6,50
N_2	—	—
O_4	—	—
Cl	9,10	9,23

Krystallwasser entwickelt 8,22 Proc. Die Formel mit 4 At. Wasser erfordert 8,56 Proc.

Chlorplatinsaures Methyl-Strychnin

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} Cl + Pt\,Cl_2$$

entsteht, wenn das salzsaure Methyl-Strychnin mit einem geringen Ueberschufs von Platinchlorid versetzt wird. Es bildet einen hellgelben Niederschlag, schwerlöslich in Alkohol und Wasser, unauflöslich in Aether.

In dem bei 100° getrockneten Salze wurde der Platingehalt bestimmt.

a) 0,2515 Grm. Salz hinterliefsen beim Glühen 0,0445 Grm. Platin.

b) 0,2965 Grm. Salz gaben 0,0525 Grm. Platin.

Eine Portion der krystallisirten Base wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure neutralisirt, alsdann die Lösung dieses salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt und der entstandene, und bei 100° C. getrocknete Niederschlag ebenfalls untersucht.

c) 0,1863 Grm. Salz hinterliefsen 0,0323 Grm. Platin.

a	*b*	*c*
17,69	17,70	17,34

Procent Platin.

Die Formel verlangt 17,81 Proc. Platin.

Chlorgoldsaures Methyl-Strychnin

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} Cl + Au\,Cl_3.$$

Es entsteht wenn eine Lösung des chlorwasserstoffsauren Methyl-Strychnins mit einem geringen Ueberschufs von Goldchlorid versetzt wird, und bildet alsdann einen hellgelben Niederschlag. Derselbe ist in heifsem Wasser und Alkohol löslich, und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in Form orangefarbiger Nadeln, welche sich zu Büscheln gruppirt haben, ab.

Wird eine Lösung des Salzes längere Zeit zum Kochen erhitzt, so zersetzt sich dasselbe unter Abscheidung von metallisch glänzendem Golde, welches sich an den Wandungen des Gefäfses absetzt.

a) 0,3754 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,1087 Grm. Gold.

b) 0,2355 Grm. Salz gaben 0,0693 Grm. Gold.

c) 0,2005 Grm. Salz gaben 0,0575 Grm. Gold.

a	*b*	*c*
28,95	29,42	18,67 Proc.

Obige Formel verlangt 28,59 Proc.

Chlorquecksilbersaures Methyl-Strychnin

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} Cl + 5\,Hg\,Cl.$$

wird erhalten beim Vermischen einer Lösung des salzsauren Methyl-Strychnins mit einer Lösung von Quecksilberchlorid. Es entsteht alsdann ein weifser Niederschlag, der sich in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig auflöst. In heifsem Wasser ist derselbe aber ziemlich löslich; die Lösung setzt beim Erkalten büschelförmig gruppirte Nadeln des Salzes ab.

0,2548 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,138 Grm. Schwefelquecksilber = 46,65 Proc. Quecksilber. Obige Formel verlangt 47,13 Proc.

Salpetersaures Methyl-Strychnin.

$$\left.\begin{matrix} C_{42}\,H_{21}\,N_2\,O_4 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O\,NO_5.$$

Wird eine Lösung des Methyl-Strychnins, welche nicht concentrirt zu seyn braucht, mit verdünnter Selpetersäure neutralisirt, so scheiden sich nach kurzer Zeit feine nadelförmige Krystalle aus, die ineinander gefilzt sind. Werden dieselben in Wasser gelöst und umkrystallisirt, so erhält man das Salz im reinen Zustande. Man kann bei der Darstellung dieses Salzes aber die freie Base vermeiden und einfach das jodwasserstoffsaure Salz mit salpetersaurem Silberoxyd zerlegen. Als Niederschlag entsteht Jodsilber und in Lösung das salpetersaure Salz, welches durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen wird.

Das Salz ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. In heifsem Wasser und Alkohol löst es sich aber in beträchtlicher Menge auf. Beim Erhitzen färbt es sich zuerst gelb, alsdann schmilzt dasselbe, bläht sich auf und verbrennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Kohle. Mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure vermischt, zeigt es dieselbe Reaction wie die freie Base obgleich nicht so intensitiv wie solche.

Das bei 100° C. getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

0,2218 Grm. Salz gaben 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,1243 Grm. Wasser.

0,2496 Grm. Salz gaben 0,027 Grm. Stickstoff.

	gefunden	berechnet.
C_{42}	63,71	64,23
H_{25}	6,22	6,08
N_3	10,81	10,22
O_{10}	—	—

Salpetrigsaures Methyl-Strychnin

bildet sich, wenn eine Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes mit einer aequivalenten Menge salpetrigsauren Silberoxyds zersetzt wird. Beim Eindampfen des Filtrats bildet es eine strahlige Krystallmasse, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol ist. Mit einer stärkeren Säure versetzt, wird ein der Säure entsprechendes Salz gebildet und die salpetrige Säure dabei in Freiheit gesetzt. Wird das trockene Salz in einer kleinen Retorte erhitzt, so schmilzt es zuerst, bläht sich auf, entwickelt sauer reagirende Dämpfe und hinterläſst einen braunschwarzen Körper. Derselbe ist unlöslich in Wasser, hingegen leicht löslich in Alkohol. Weder die alkoholische Lösung für sich, noch die mit Salzsäure versetzte Lösung scheidet bei langsamer Verdampfung etwas krystallinisches ab. Sie trocknet vielmehr zu einer schwarzen glänzenden Masse ein, ähnlich im äuſseren Ansehen dem Asphalt. Es scheint hieraus hervorzugehen, daſs die Zersetzung dieses Salzes nicht so vor sich geht, wie dieses bei dem salpetrigsauren Ammoniak der Fall ist, bei welchem sich Stickstoff und Wasser bildet. Es hätte sich sonst neben freiem Stickstoff noch Methylalkohol erzeugen müssen wie solches aus folgender Formel zu ersehen ist:

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O\,NO_3 =$$

$$C_{42}H_{21}NO_4O_2 + C_2H_3OHO + 2N.$$

Der Atomencomplex $C_{42}H_{22}NO_4$, welcher, wie ich am Schlusse noch hervorheben werde, die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff vertreten muſs, würde sich in entsprechender Weise mit zwei Atomen Sauerstoff verbinden müssen; das Methyl würde auf gleiche Weise Methyloxyd bilden und sich im *status nascens* mit dem entstehenden Atom Wasser zu Holzgeist vereinigen.

Das Experiment widerspricht aber dieser Anschauung, und der Grund davon wird jedenfalls in der complicirten Zusammensetzung der Verbindung gesucht werden müssen.

Ehe ich mich zu den anderen Salzen wende, die ich

noch untersucht habe, will ich nochmals den braunen Körper erwähnen, der sich bei der Abscheidung des Methyl-Strychninhydrats aus dem jodwasserstoffsauren Salz mittelst Silberoxyd bildet. Uebergiefst man denselben mit concentrirter Salpetersäure und erwärmt gelinde, so tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, es entwickelt sich Stickoxyd und Kohlensäure und nach einiger Zeit scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit eine braune Masse ab, die mit Wasser übergossen gelb und brüchig wird. In Wasser ist dieselbe nach längerem Kochen löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als gelbes Pulver aus. Die von der ursprünglichen braunen Substanz abgegossene Salpetersäure scheidet auf Zusatz von Wasser denselben Körper in Form eines Gerinnsels und von rein gelber Farbe ab. In dieser Form löst er sich sehr leicht in heifsem Wasser und Alkohol, ist aber schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Er scheidet sich ebenfalls beim Erkalten als feines gelbes Pulver ab. Die Lösung des Körpers in Wasser, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt ist, giebt mit Platinchlorid einen rein gelben Niederschlag, ein Beweis dafür, dafs derselbe eine organische Base seyn mufs. Das Platindopppelsalz ist schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, heifsem und kaltem Alkokol und in Aether. Aus der heifsen Lösung setzt es sich als feines Pulver von rein gelber Farbe ab.

Das bei 110° getrocknete Salz enthielt 13,74 Proc. Platin. Eine organische Analyse, um den Kohlenstoff im Wasserstoff zu bestimmen, konnte ich nicht ausführen, da es mir an einer hinreichenden Menge des Salzes fehlte. Aus diesem Grunde enthalte ich mich jeder Vermuthung auf welche Weise dieser Körper zusammengesetzt seyn könnte.

Bringt man denselben mit Kalilauge oder mit Ammoniak in Berührung, so färbt er sich braun, und löst sich theilweise auf. Ebenso wird eine weingeistige oder wässerige Lösung durch Alkalien gebräunt. Neutralisirt man aber das Alkali mit einer Säure, so wird der Körper wieder mit seinen ursprünglichen Eigenschaften hergestellt, er nimmt

vor allen Dingen seine gelbe Farbe wieder an. Im trocknen Zustande erbitzt, verpufft er schwach und läfst eine leichte poröse Kohle zurück.

Aus diesen Daten scheint hervorzugehen, dafs diese Verbindung identisch ist mit derjenigen, welche entsteht, wenn Strychnin mit concentrirter Salpetersäure gelinde erwärmt wird. Es bildet sich dann bekanntlich ebenfalls eine gelbbraune Masse, welche sich in Wasser und Alkohol löst und sich aus den Lösungen mit schön gelber Farbe abscheidet. Nach Gerhardt zersetzt sich diese Substanz beim Erhitzen mit Heftigkeit unter Explosion, woraus hervorzugehen scheint, dafs es eine Nitro-Verbindung ist.

Schwefelsaures Methyl-Strychnin.

a) Das Neutralsalz $\left.\begin{matrix} C_{42}\,H_{21}\,N_2\,O_4 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O\,SO_3 + 5HO$

wird auf dieselbe Weise wie das salpetersaure Salz gewonnen, indem man entweder eine Lösung der freien Base mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, oder aber, indem man das jodwasserstoffsaure Salz mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem schwefelsaurem Silberoxyd zersetzt. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt deshalb nicht so gut und leicht, als wie die schon beschriebenen Salze. Aus einer zum dünnen Syrup eingedampften Lösung scheidet es sich in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren das Salz im reinen Zustande liefern.

Mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure giebt es dieselbe Reaction wie die freie Base. An der Luft und über Schwefelsäure im Exsiccator verwittert es.

0,215 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz gaben bei der Verbrennung 0,521 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

0,332 Grm. Salz lieferten 0,0958 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,3703 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 100° C. 0,038 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung des bei 100° C getrockneten wasserfreien Salzes:

	gefunden	berechnet.
C_{44}	66,10	66,49
H_{25}	6,51	6,29
N_2	—	—
O_5	—	—
SO_3	9,95	10,07

Krystallwasser, entwickelt bei 100° C., 10,26 Proc.; die Formel mit 5 At. Wasser fordert 10,18 Proc.

b) Saures schwefelsaures Methyl-Strychnin

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} OSO_3, SO_3HO + 2HO$$

wird erhalten, wenn man zu einer Lösung der freien Base, oder zu einer solchen des Salzes einen Ueberschufs von Schwefelsäure setzt. Es krystallisirt dann aus der Lösung, ohne dafs solche vorher braucht abgedampft zu werden, da es bedeutend schwerer löslich ist, als das neutrale Salz. Es bildet säulenförmige Gruppirungen von einzelnen Krystallblättchen. Die Lösung des Salzes reagirt sehr stark sauer, im Uebrigen verhält es sich zu den Reagentien wie das neutrale Salz.

0,2983 Grm. Salz bei 100° getrocknet gaben 0,1618 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,51 Grm. Salz gaben 0,279 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,395 Grm. Salz (krystallisirt) verloren im Wasserbade bei 100° C. 0,0112 Grm. Wasser.

	gefunden		berechnet
SO_3	18,50	18,74	18,00
HO	3,61	—	3,66.

Cyaneisenverbindungen des Methyl-Strychnins.

Vermischt man eine Auflösung von salzsaurem Methyl-Strychnin mit einer Auflösung des gelben Blutlaugensalzes, so entsteht ein gelblichweifser voluminöser Niederschlag; derselbe ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich

hingegen in heifsem Wasser. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Salz in schönen federähnlichen Büscheln ab. In kaltem so wie in heifsem Alkohol ist das Salz unlöslich.

Wird die wässerige Lösung einige Zeit gekocht, so färbt sie sich blaugrün, entwickelt Blausäure und scheidet blaue Flocken von Berlinerblau ab. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn die kalte Lösung mit wenig Salzsäure versetzt und einige Zeit sich überlassen bleibt.

Eine mit wenig Salzsäure versetzte Lösung des salzsauren Methyl-Strychnins gab mit einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes ebenfalls einen gelben Niederschlag. Derselbe wurde rasch abfiltrirt, gewaschen und bei 110° C. getrocknet. Nach der Analyse erhielt derselbe 6,2 Proc. Eisen.

Denkt man sich die Zersetzung auf folgende Weise vor sich gegangen, so erhält man eine Formel für den Körper, dessen Eisengehalt sehr gut mit dem gefundenen übereinstimmt.

$$\left.\begin{array}{c} C_{42}N_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{array}\right\} Cl + 2\,CyK + fe\,Cy + Cl\,H =$$

$$\left.\begin{array}{c} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{array}\right\} Cy \quad \begin{array}{c} \\ + fe\,Cy + 2\,K\,Cl \\ \end{array}$$
$$H \,\{\, Cy$$

Der Eisengehalt dieser Verbindung berechnet sich zu 6,14 Proc. Sie könnte demnach angesehen werden als gewöhnliches Blutlaugensalz in welchem 1 Atom Kalium durch Methyl-Strychnin, das andere durch 1 Atom Wasserstoff vertreten sey.

Gegen Eisenoxydsalze verhalten sich diese Verbindungen gerade so, wie das gelbe Blutlaugensalz, d. h. sie bilden mit demselben Berlinerblau.

Eine Lösung des rothen Blutlaugensalzes bringt in einer Lösung des salzsauren Methyl-Strychnins ebenfalls einen weifslichen Niederschlag hervor. Derselbe ist in heifsem

Wasser löslich und krystallisirt aus der Lösung in kleinen glänzenden Prismen, in Alkohol ist das Salz unlöslich. Mit Eisenoxydulsalzen entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau. Beim Kochen einer Lösung des Salzes und besonders in dem Falle, wenn derselben eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt ist, zersetzt sich dasselbe unter Entwickelung von Blausäure.

Aus dem ganzen Verhalten der Methyl-Strychninsalze, sowohl für sich, als auch wenn sie mit Säuren versetzt werden, geht mit Bestimmtheit hervor, dafs sie mit den beiden Doppelcyanüren ganz eigenthümliche Verbindungen und Zersetzungen eingehen. Bei dem Mangel an Material war es mir aber nicht möglich diesen interessanten Gegenstand weiter zu verfolgen.

Phosphorsaures Methyl-Strychnin.

$$\left.\begin{matrix} C_{42}H_{21}N_2O_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O\,PO_5, 2HO + 4aq$$

erhält man als eine krystallinische Masse, wenn man eine Lösung der freien Base mit dreibasischer Phosphorsäure neutralisirt. Die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit des entsprechenden Strychninsalzes besitzt das Methyl-Strychninsalz nicht, es war mir wenigstens nicht möglich, etwas anderes zu gewinnen als eine feste Krystallmasse. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser; die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier schwach.

Bei 130° C. entwickelt es 4 Atome Krystallwasser.

0,624 Grm. Salz verloren 0,048 Grm. Wasser.

0,576 Grm. Salz gaben 0,098 Grm. Phosphorsäure.

Hieraus berechnen sich 7,66 Proc. Wasser und 17,1 Proc. Phosphorsäure. Obige Formel verlangt 7,43 Proc. Wasser und 16,1 Proc. Phosphorsäure.

Chromsaures Methyl-Strychnin (neutrales Salz)

entsteht, wenn man eine Lösung des salzsauren Salzes mit einer Lösung des neutralen chromsauren Kalis zusammen-

bringt. Es bildet einen rothbraunen Niederschlag, der sich in viel kochendem Wasser auflöst und aus der Lösung als rothbraunes Pulver ausgeschieden wird.

Die Salze der Oxalsäure und der Essigsäure sind sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiren undeutlich und schwierig. Ihre Zusammensetzung habe ich nicht näher untersucht.

Verbindungen des Brucins mit dem Methyl.

Die Verbindung des Methyls mit dem Brucin hat mit der des Strychnins viel Aehnlichkeit; ihre Darstellungsweise ist ganz dieselbe. Die Darstellung der Salze dieser substituirten Base geschieht ganz in derselben Weise, wie bei dem Methyl-Strychnin, die freie Base im krystallisirten Zustande bietet aber bei ihrer Darstellung bedeutendere Schwierigkeiten dar, als dieses bei dem Methyl-Strychnin der Fall ist.

Beim Erhitzen verhalten sich die Methyl-Brucinsalze ganz so wie die entsprechenden Methylstrychninsalze. Sie zerlegen sich alle, schwärzen sich unter Aufblähen und lassen Kohle zurück, während ein hellleuchtendes Gas verbrennt.

Methyl-Brucin-Hydrat

$$\left.\begin{array}{c} C_{46}H_{25}N_2O_8 \\ C_2H_3 \\ H \end{array}\right\} O.$$

Bringt man zu jodwasserstoffsaurem Methyl-Brucin frisch gefälltes Silberoxyd, oder zerlegt man eine Lösung des schwefelsauren Salzes mit Barythydrat, so erhält man neben Jodsilber oder schwefelsaurem Silberoxyd eine Lösung der freien Base. In beiden Fällen ist dieselbe im Anfange farblos, färbt sich aber schon nach ganz kurzer Zeit violett und namentlich beim Erhitzen und Abdampfen im Wasserbade dunkelroth. Weder beim längeren Stehen an der Luft noch über Schwefelsäure im Exsiccator krystallisirte die Base aus der Lösung heraus, vielmehr blieb zuletzt eine

dicke syrupartige ganz braun gefärbte Masse zurück. Wurde solche wieder in wenig Wasser gelöst und von Neuem Barytwasser zugesetzt, so entstand ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit, welche ganz kohlensäurefrei war, wurde einige Zeit zum Kochen erhitzt, und nun zeigte sich, dafs durch Barytwasser wieder ein starker Niederschlag von kohlensaurem Baryt erfolgte. Dasselbe trat auch ein, wenn die Lösung, längere Zeit über Schwefelsäure stehend, sich selbst überlassen blieb. Der Niederschlag war in der kurzen Zeit zu bedeutend, als dafs man annehmen durfte, die Base ziehe dieselbe aus der Luft an, mit derselben ein kohlensaures Salz bildend. Die Ursache liegt vielmehr darin, dafs sich die freie Base beim Erhitzen oder bei längerem Stehen selbst umwandelt, zersetzt, und aus ihren eigenen Elementen Kohlensäure bildet, die dann mit den übrigen Elementen, welche sich zu einer neuen Base organisirt haben, zu einem kohlensauren Salz zusammentritt. Setzt man deshalb auch zu der braunen Lösung eine Säure, so findet starkes Aufbrausen statt, man erhält aber dann nicht mehr ein Methyl-Brucinsalz, sondern ebenfalls einen braunen dicken Syrup, der nichts krystallinisches absetzt. Der Beweis, dafs sich die aus ihren Salzen abgeschiedene Base nicht momentan zersetzt, liegt darin, dafs beim Neutralisiren der ganz frischen Lösung mit Salzsäure und Schwefelsäure gut und schön krystallisirte Salze der Base entstehen. Die Zersetzung der Base erfolgt vielmehr nach und nach, was daran noch erkannt wird, dafs die mit Salzsäure versetzte braune Lösung mit Jodkalium nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von jodwasserstoffsaurem Methyl-Brucin erzeugt. Die Menge des regenerirten Salzes ist aber im Vergleich zu der ursprünglich angewendeten Menge eine sehr geringe.

Dieselbe Eigenthümlichkeit habe ich schon bei dem Methyl-Strychnin erwähnt, woselbst sich auch ein Theil der freien Base zersetzt, die aber im Vergleich mit dem Methyl-Brucin so gering ist, dafs bei Anwendung des schwefelsau-

ren Methyl-Strychnins die auftretende braune Verbindung die Krystallisation des Methyl-Strychnins nicht hindert.

Bei dem Methyl-Brucin ist es aber anders, hier zerlegt sich beim Abdampfen der freien Base ein so grofser Theil derselben, dafs es mir bis jetzt nicht möglich gewesen ist, die Base im reinen und krystallisirten Zustande darzustellen. Die sich bildende kohlensaure Verbindung hindert den unzersetzten Theil des Methyl-Brucins an der Krystallisation. Aus diesem Grunde konnte ich keine Versuche über die Giftigkeit der freien Base anstellen, bemerke aber, dafs die Lösung derselben intensiv bitter schmeckt.

Die Base ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und färbt sich, mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, dunkel.

Versuche, welche ich über die Kohlensäureverbindung angestellt habe, und die zum Zwecke hatten, die Verbindung im reinen Zustande darzustellen, haben keine Resultate geliefert. Mit verschiedenen Säuren neutralisirt, erhielt ich beim Abdampfen nur dunkle harzähnliche Massen ohne jede Spur von Krystallisation. Mit concentrirter Salpetersäure zu erwärmen, habe ich unterlassen und weifs also nicht, ob sich eine dem Cacothelin ähnliche Nitroverbindung aus dieser Substanz bildet.

Jodwasserstoffsaures Methyl-Brucin

$$\left.\begin{matrix} C_{46}H_{25}N_2O_8 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} J + 16\,HO$$

entsteht wenn fein gepulvertes Brucin mit Jodmethyl in einem Kolben zusammengebracht wird. Die Einwirkung geht rasch, vollständig und unter Wärmeentwickelung vor sich, so dafs bei hinreichendem Jodmethyl alles Brucin vollständig in das neue Salz umgewandelt wird. Es ist leichter in kochendem Wasser löslich als das entsprechende Strychninsalz; die heifse Lösung scheidet das Salz beim Erkalten in kleinen glänzenden Blättchen aus.

0,815 Grm. Salz verloren im Wasserbade 0,175 Grm. Wasser.

0,511 Grm. trockenes Salz gaben 0,1238 Grm. Jod.

Dieser Versuch liefert 21,47 Proc. Wasser 24,22 Proc. Jod.

Obiger Formel entsprechen 21,2 Proc. Wasser und 23,71 Proc. Jod.

Schmilzt man das jodwasserstoffsaure Methyl-Brucin mit Jodmethyl in ein Glasrohr ein und erhitzt alsdann dasselbe im Wasserbade während mehrerer Stunden, so bleibt das Salz unverändert. Es wird kein zweites Atom Wasserstoff durch Methyl substituirt, woraus hervorgeht, daſs gleich dem Strychnin das Brucin ein Ammoniak ist, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch organische Verbindungen vertreten sind, daſs hingegen das dritte Atom Wasserstoff sich noch im ursprünglichen Zustande darin befindet und durch organische Radicale ersetzt werden kann.

Bromwasserstoffsaures Methyl-Brucin

$$\left.\begin{matrix} C_{46}H_{25}N_2O_8 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} Br + 5HO$$

wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von salzsaurem Methyl-Brucin mit Bromkalium versetzt. Nach einiger Zeit entsteht alsdann ein krystallinischer Niederschlag des Salzes. Wird derselbe zwischen Flieſspapier gepreſst und auf diese Weise von der Mutterlauge befreit, so erhält man bei nochmaligem Umkrystallisiren des Salzes aus heiſsem Wasser dasselbe rein und in Form von kleinen glänzenden Prismen. Es löst sich leicht in Wasser auf, ebenso in Alkohol; bei 130° C. verliert es sein Krystallwasser vollständig. Im Uebrigen hat es viele Aehnlichkeit mit dem bromwasserstoffsauren Methyl-Strychnin.

0,4875 Grm. Salz verloren bei 130° 0,0415 Grm. Wasser.

0,446 Grm. trockenes Salz gaben 0,0702 Grm. Brom.

Dieses liefert 8,5 Proc. Wasser und 15,74 Proc. Brom.

Die Formel verlangt 8,4 Proc. Wasser und 16,36 Proc. Brom.

Chlorwasserstoffsaures Methyl-Brucin

$$\left.\begin{matrix} C_{46}\,H_{25}\,N_2\,O_8 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} Cl + 10HO.$$

Man erhält es, wenn man die aus dem jodwasserstoffsauren Salze vermittelst Silberoxyd ausgeschiedene Base, oder die aus dem schwefelsauren Salze durch Barythydrat erhaltene Lösung derselben mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt bevor sie sich dunkel gefärbt hat. Das Salz bildet kleine glänzende Krystalle, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein únd farblos erhalten werden. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol auf.

0,6864 Grm. Salz verloren im Wasserbade 0,114 Grm. Wasser.

0,573 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,189 Grm. Chlorsilber.

Die Resultate der Analyse sind somit: 16,6 Proc. Wasser und 8,15 Proc. Chlor.

Die angenommene Formel verlangt 16,8 Proc. Wasser und 7,99 Proc. Chlor.

Chlorplatinsaures Methyl-Brucin

$$\left.\begin{matrix} C_{46}\,H_{25}\,N_2\,O_8 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} Cl + Pt\,Cl_2$$

bildet sich beim Vermischen von einer Lösung des salzsauren Methyl-Brucins mit Platinchlorid als ein gelber Niederschlag, der in Alkohol und Wasser leicht löslich ist, dahingegen unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung erhält man das Salz in schönen Nadeln krystallisirt.

0,159 Grm. bei 100° getrocknetes Salz hinterliefsen beim Glühen 0,026 Grm. Platin = 16,35 Proc. Die aufgestellte Formel verlangt 16,07 Proc.

Chlorgoldsaures Methyl-Brucin.

$$\left.\begin{matrix} C_{46}\,H_{25}\,N_2\,O_8 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} Cl + Au\,Cl_3$$

erhält man, wenn eine Lösung des salzsauren Methyl-Brucins mit einer solchen von Goldchlorid versetzt wird. Der

orangegelbe Niederschlag löst sich leicht in kaltem und heifsem Alkohol und in heifsem Wasser auf; er ist aber schwerlöslich in kaltem Wasser und unlöslich in Aether. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheidet sich das Salz krystallinisch ab; die alkoholische Lösung trübt sich mit Wasser.

Wird die heifse wässerige Lösung einige Zeit gekocht, so zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von Gold.

0,491 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz hinterliefsen beim Glühen 0,13 Grm. Gold = 26,47 Proc.

Obige Formel verlangt 26,34 Proc.

Chlorquecksilbersaures Methyl-Brucin

entsteht, wenn man salzsaures Methyl-Brucin mit Quecksilberchlorid versetzt. Es bildet einen weifsen käsigen Niederschlag, der in heifsem Wasser und Alkohol löslich, in Aether aber unlölich ist.

Schwefelsaures Methyl-Brucin

a) Neutralsalz $\left.\begin{matrix} C_{46}\,H_{25}\,N_2\,O_8 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\}O\,SO_3 + 8HO.$

Dieses Salz stellt man am besten dar durch Zersetzung des jodwasserstoffsauren Salzes mit schwefelsaurem Silberoxyd. Die von dem Jodsilber abfiltrirte klare Flüssigkeit liefert zur Krystallisation abgedampft und hingestellt nach einiger Zeit eine farblose strahlige Krystallmasse, die aus einzelnen Spiefsen gruppirt ist. Bei nochmaligem Umkrystallisiren konnten keine regelmäfsigen Krystalle erhalten werden.

0,4695 krystallisirtes Salz verloren bei 130° C. 0,0655 Grm. Wasser entsprechend 13,9 Proc.

0,401 Grm. Salz bei 130° C. getrocknet gaben 0,101 Grm. schwefelsauren Baryt = 8,57 Proc.

Obige Formel verlangt 13,61 Proc. Wasser und 8,75 Proc. Schwefelsäure.

Das Salz ist leicht in Wasser löslich, sowohl in kaltem wie in heifsem, ebenso löst es sich auch leicht in Alkohol

auf. Es schmeckt bitter. Durch Barytwasser wird es, wie schon erwähnt, zerlegt, die Base wird frei unter Bildung von schwefelsaurem Baryt.

b) Saures Salz $\left.\begin{matrix} C_{46}\,H_{28}\,C_2\,O_8 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O\,SO_3 + SO_3\,HO + 4\,HO$

entsteht aus dem vorigen, indem dasselbe noch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird. Es bildet undeutliche Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol auflösen, wiewohl nicht so leicht, wie das einfachsaure Salz.

0,559 Grm. Salz verloren bei 130° C. erhitzt 0,036 Grm. Wasser = 6,44 Proc.

0,5232 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,244 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,97 Proc. Schwefelsäure.

Die aufgestellte Formel verlangt 6,64 Proc. Wasser und 15,81 Proc. Schwefelsäure.

Ich habe bereits oben erwähnt, dafs ich in Betreff der freien Base nicht untersuchen konnte, ob dieselbe giftige Eigenschaften besitze oder sich in dieser Beziehung dem Methyl-Strychnin anschliefse. Versuche, die ich deshalb mit dem schwefelsauren Methyl-Brucin gemacht kabe, ergaben, dafs das Salz keine giftige Wirkung auf den thierischen Organismus ausübt, woraus mit Bestimmtheit gefolgert werden kann, dafs auch das Methyl-Brucin keine giftigen Eigenschaften besitzt.

Einem kaum halb ausgewachsenen Kaninchen gab ich von Viertelstunde zu Viertelstunde jedesmal 2 Gran schwefelsaures Methyl-Brucin ein, ohne aber, nachdem die Gesammtdosis auf 10 Gran gestiegen war, in irgend einer Weise Beobachtungen machen zu können, woraus zu schliefsen gewesen wäre, dafs das Salz schädlich eingewirkt hätte. Das Thier blieb munter und verzehrte ohne jedes Unbehagen einige Kohlblätter, welche ich ihm vorwarf, nachdem es das Salz eingenommen hatte. Am andern Morgen hatte es eine grofse Menge Futter verzehrt, welches ich ihm zurückgelassen hatte. Die festen Excremente, welche ich vor-

fand, waren von normaler Beschaffenheit, nur der Harn sah trübe aus, ungefähr so wie Lehmwasser. Im jetzigen Augenblicke, nachdem bereits 3 Tage verflossen sind, ist das Thierchen gesund und frisch.

Aus diesem Versuche geht somit hervor, dafs auch bei dem Brucin die giftigen Eigenschaften verloren geben, sobald in demselben ein Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl vertreten wird. Ob auch hier die homologen Radicale und besonders das Aethyl eine gleiche Wirkung hervorbringen oder die giftigen Eigenschaften des Brucins nicht modificiren, habe ich weiter nicht untersucht.

Fafst man sämmtliche Resultate, welche die Untersuchung geliefert hat, etwas näher zusammen, so geht zunächst daraus hervor, dafs die beiden Basen der Strychnosarten Verbindungen sind, die dem Typus Ammoniak angehören und in denen noch ein, durch ein Radical vertretbares Wasserstoff-Atom sich befindet. Ferner ist durch die Untersuchung festgestellt, dafs das bis jetzt angenommene Atomengewicht der beiden Basen das richtige ist. Man mufs dieserhalb annehmen, dafs der Stickstoff in beiden Basen eine zweifache Rolle spielt; ein Atom desselben befindet sich an der Stelle des Stickstoffs im Ammoniak, das andere Atom Stickstoff hingegen bildet mit einem Theil der anderen Elemente einen Atomencomplex, welcher die Rolle eines organischen Radicals spielt und ein Atom Wasserstoff vertritt. Von den beiden anderen Atomen Wasserstoff ist in beiden Basen ein Atom noch im ursprünglichen Zustande und kann noch substituirt werden. Das letzte Atom Wasserstoff ist aber schon durch einen anderen Körper vertreten, der natürlich stickstofffrei ist. Dieses Radical ist bei dem Strychnin noch unbekannt, bei dem Brucin läfst sich aber mit vieler Wahrscheinlichkeit behaupten, dafs es schon Methyl seyn mufs.

Ein ähnliches Beispiel finden wir bei dem Coniin, von welchem Kekulé und von Planta bewiesen haben, dafs es häufig Methyl-Coniin enthält.

Nach den Untersuchungen von Strecker (*Compt. rend. de l'Acad. XXXIX*, 52) entwickelt sich beim Uebergiefsen

von Brucin mit concentrirter Salpetersäure salpetrigsaures Methyloxyd unter Bildung von Cacothelin und Oxalsäure und gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure.

Strecker erklärt die Zersetzung nach folgender Formel

$$C_{46}H_{26}N_2O_8 + 5NO_5HO = \underbrace{C_{40}H_{22}(NO_4)_2N_2O_{10}}_{\text{Cacothelin}} \quad \underbrace{C_2H_3NO_4}_{\text{salpetrigs. Methyloxyd}} \quad \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}}$$

$+ 2NO_2 + 4HO$.

Schreibt man aber die Formel des Brucins analog der des Ammoniaks, so erklärt sich die Bildung des Cacothelins besser und man erhält leichter einen Begriff von der rationellen Formel des Cacothelins. Nach meiner Ansicht ist die richtige Formel des Brucins folgende:

$$N\left\{\begin{matrix} C_{44}H_{22}NO_8 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right.$$

Die Formel der Sauerstoffsalze des Brucins ist demnach

$$N\left\{\begin{matrix} C_{44}H_{22}NO_8 \\ C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O + 1 \text{ Atom Säure,}$$

und die Formel der Haloïdverbindungen

$$N\left\{\begin{matrix} C_{44}H_{22}NO_8 \\ C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}\text{Cl, Br oder J.}$$

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin mufs man sich analog derjenigen denken, die eintritt, wenn salpetersaures Ammoniak erhitzt wird, wobei sich Wasser und Stickstoffoxydul bilden.

Es mufs jedoch hierbei im Auge behalten werden, dafs das Brucin eine sehr complicirte Verbindung ist und dafs aufser dem salpetrigsauren Methyloxyd kein flüchtiger Körper weiter auftritt, sondern dafs die Verbindung die aufser diesem entsteht, noch ferner der Einwirkung der Salpetersäure unterworfen ist, wodurch dann Zersetzungsproducte

entstehen, die theils flüchtig sind wie die Kohlensäure, theils aber der weiteren Einwirkung der Salpetersäure widerstehen.

Nach dem Zersetzungsprocefs des salpetersauren Ammoniaks würde aus dem Brucin folgendes entstehen müssen:

$$N\left\{\begin{matrix} C_{44}\,H_{22}\,NO_8 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right. + NO_5\,HO = N_2 + C_{44}\,H_{22}\,NO_9$$

$$+ C_2\,H_3\,O + HO.$$

Das Methyloxyd würde mit dem Wasser im Entstehungsmomente zu Holzgeist zusammentreten. Die Erfahrung zeigt aber, dafs die Zersetzung anders vor sich gehen mufs, weil kein Stickstoffoxydul auftritt und andere Körper resultiren. Denkt man sich nun die Einwirkung der Salpetersäure nach und nach vor sich gehend, so würde im Anfange folgendes entstehen

$$N\left\{\begin{matrix} C_{44}\,H_{22}\,NO_8 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right. + 3NO_5\,HO$$

$$= N\left\{\begin{matrix} C_{44}\,H_{22}\,NO_{10} \\ NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right. + \underbrace{C_2\,H_3\,ONO_3}_{\text{salpetrigs. Methyloxyd.}} + 4HO,$$

bei gleich darauf erfolgender weiterer Einwirkung von noch zwei Atomen Salpetersäurehydrat entsteht alsdann, indem dieselbe ihren Sauerstoff an den Atomencomplex $C_{44}\,H_{22}\,NO_{10}$ abgiebt, unter Entwicklung von Stickoxyd, Oxalsäure, oder wenn man nicht wie Strecker annimmt, dafs sich aus dieser schliefslich Kohlensäure bilde, Oxalsäure und Kohlensäure gleichzeitig

$$N\left\{\begin{matrix} C_{44}\,H_{22}\,NO_{10} \\ NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right. + 2NO_5\,HO =$$

$$N\left\{\begin{matrix} C_{40}\,H_{22}\,NO_{10} \\ NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right. + C_4\,H_2\,O_8 \text{ oder } \left\{\begin{matrix} C_2\,HO_3 \\ 2CO_2 \\ HO \end{matrix}\right.$$

Die Gesammtzersetzung erfolgt demnach nach folgender Formel:

$$N\left\{\begin{matrix} C_{44}H_{22}NO_8 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right. + 5NO_5HO =$$

$$N\left\{\begin{matrix} C_{40}H_{22}NO_{10} \\ NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right. + C_2H_5ONO_5$$

$$+ 2NO_2 + \overbrace{C_4H_2O_8 + 4HO}$$

$$\text{oder } C_2H_3O + C_2O_4 + 5HO$$

Hiernach ist das Cacothelin ein Ammoniak, in dem ein Atom Wasserstoff durch den Atomencomplex $C_{40}H_{22}NO_{10}$ vertreten ist; die beiden anderen Atome Wasserstoff sind durch Untersalpetersäure vertreten. Das Platindoppelsalz des Cacothelins, welches von Strecker dargestellt ist und welches auf ein Atom Cacothelin ein Atom Salzsäure und ein Atom Platinchlorid enthält, hat demnach folgende Zusammensetzung

$$N\left\{\begin{matrix} C_{40}H_{22}NO_{10} \\ NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} ClH + PtCl_2.$$

Dem Strychnin kommt nach der Untersuchung die Formel

$$N\left\{\begin{matrix} C_{42}H_{20}NO_4 \\ H \end{matrix}\right. \text{ zu.}$$

Der Atomencomplex $C_{42}H_{20}NO_4$ steht an Stelle der zwei Atome Wasserstoff im Ammoniak, das dritte Atom H ist noch ersetzbar durch Methyl oder seine Homologen. Läfst man auf Strychnin concentrirte Salpetersäure einwirken, so verwandelt sich dasselbe nach Nicholson und Abel in Nitro-Strychnin. Man kann sich nun die Nitrirung auf diese Weise vor sich gehend denken, dafs das freie Atom Wasserstoff durch (NO_4) Untersalpetersäure vertreten wird, wodurch Nitrostrychnin entsteht, welches sich mit Salpetersäure zu einem Salze vereinigt.

$$N \left\{ \begin{matrix} C_{42}\,H_{20}\,NO_4 \\ H \end{matrix} \right. + 2NO_5\,HO =$$

$$N \left\{ \begin{matrix} C_{42}\,H_{20}\,NO_4 \\ NO_4 \\ H \end{matrix} \right\} O\,NO_5 + HO.$$

Die Formeln der aus der Einwirkung des Jodmethyls auf Strychnin oder Brucin hervorgehenden neuen Basen lassen sich nun leicht ableiten. Diejenige des Methyl-Strychnins ist hiernach

$$N \left\{ \begin{matrix} C_{42}\,H_{20}\,NO_4 = 2\,At.\,H \\ C_2\;\;H_3 \end{matrix} \right.$$

Dem Methyl-Strychnin-Hydrat kommt folgende Formel zu:

$$N \left\{ \begin{matrix} C_{42}\,H_{20}\,NO_4 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix} \right\} O$$

Die rationelle Formel der Sauerstoffsalze ist somit:

$$N \left\{ \begin{matrix} C_{42}\,H_{20}\,NO_4 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix} \right\} O + \text{Säure}$$

diejenige der Haloïdsalze:

$$N \left\{ \begin{matrix} C_{42}\,H_{20}\,NO_4 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix} \right\} J,\ Br\ \text{oder}\ Cl.$$

Die rationellen Formeln des Methyl-Brucin-Hydrats, der Sauerstoffsalze und der Haloïdverbindungen sind demgemäfs folgende:

$$\text{Methyl-Brucin} = N \left\{ \begin{matrix} C_{44}\,H_{22}\,NO_8 \\ C_2\,H_3 \\ C_2\,H_3 \end{matrix} \right.$$

$$\text{Methyl-Brucin-Hydrat} = N \left\{ \begin{matrix} C_{44}\,H_{22}\,NO_8 \\ C_2\,H_3 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix} \right\} O.$$

$$\text{Sauerstoffsalze} = N \left\{ \begin{array}{c} C_{44}H_{22}NO_8 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{array} \right\} O + \text{Säure}$$

$$\text{Haloïdverbindungen} = N \left\{ \begin{array}{c} C_{44}H_{22}NO_8 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{array} \right\} + J, Br, Cl$$

Schweidnitz den 1. August 1859.

II. *Ueber die Gänsegalle und die Zusammensetzung der Taurochenocholsäure; von W. Heintz und J. Wislicenus.*

Die erste Untersuchung der Gänsegalle ist von Tiedemann und Gmelin [1]) ausgeführt worden. Bei der mangelhaften Methode solcher Untersuchungen in den zwanziger Jahren und wegen nur geringer Mengen des den genannten Forschern zu Gebote stehenden Materiales lassen die Ergebnisse jener Arbeit die eigentliche Natur der Gänsegalle ziemlich im Dunkeln. Sie sind im Wesentlichen folgende: Der in Alkohol unlösliche Theil der zur Trockne abgedampften Gallenflüssigkeit der Gänse besteht aus in Wasser nicht, in Essigsäure nur wenig löslichem Schleim und aus einer speichelstoffartigen Materie, welche von heifsem Wasser aufgenommen wird. Die alkoholische Lösung giebt beim Schütteln mit Aether einen starken Niederschlag. Die über demselben stehende gelbbraune Flüssigkeit hinterläfst nach dem Verdampfen ein sprödes, braunes Harz, welches aufser Gallenharz noch Talg- und Oelsäure zu enthalten scheint. Die wäfsrige Lösung des durch Aether hervorgebrachten Niederschlages wird durch Bleizucker nicht, wohl

1) Tiedemann und Gmelin, die Verdauung nach Versuchen. Zweite Auflage, Bd. II, S. 143.

aber in reichlicher Menge durch Bleiessig gefällt. Wird der so erhaltene Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit abfiltrirt und verdampft, so löst sich der Rückstand gröfstentheils in warmem Wasser auf, beim Erkalten aber scheidet sich eine weifse Substanz wolkig ab und setzt sich langsam zu Boden. Den in kaltem Wasser leicht löslichen Körper erklärten Tiedemann und Gmelin für Pikromel. Aufserdem wollten sie durch Auskochen des Schwefelbleiniederschlages mit Wasser noch Gallenharz gewonnen haben. Die Untersuchung der Asche der Gänsegalle ergab vorzugsweise Natronverbindungen.

Nachdem durch Strecker's ausgezeichnete Arbeit über die Ochsengalle und die von ihm in Gemeinschaft mit Gundelach unternommenen Untersuchung der Schweinegalle die Natur jenes wichtigen thierischen Sekretes aufgeklärt und zugleich der Nachweis geführt worden war, dafs die Gallen verschiedener Thiere ihrer Zusammensetzung nach verschiedene Bestandtheile enthalten, welche jedoch in der Art ihrer Zerlegung grofse Aehnlichkeiten zeigen, unternahm Marsson [1]) eine neue Untersuchung der Gänsegalle, welche ihn in derselben eine eigenthümliche schwefelhaltige Säure vermuthen liefs, für die er den Namen »Chenocholinsäure« vorschlug. Zu dieser Annahme bewog ihn die rhombisch-tafelförmige Krystallgestalt des aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällten Natronsalzes der Säure, der grofse Schwefelgehalt desselben und einige eigenthümliche Reactionen, z. B. die Fällung durch Salzsäure, Chlorbaryum und Chlorcalcium. Die elementare Zusammensetzung vermochte Marsson indessen nicht zu ermitteln, da die eine angestellte Elementaranalyse zu keiner Formel führte.

Durch Vermittelung von Frau Dähnert in Rügenwalde und Frau Bauer in Stolp gelang es uns, einer gröfseren Menge von Gänsegalle habhaft zu werden, zwar nicht der ganzen Gallenblasen, sondern nur des Inhaltes derselben,

1) Archiv der Pharmacie 2. Reihe Bd. 58, S. 138.*

welcher behufs besserer Conservirung mit starkem Alkohol vermischt worden war. In Folge davon hatte sich schon der gröfste Theil des Gallenschleims abgeschieden. Zu seiner vollständigen Entfernung wurde noch viel sehr starker Alkohol zugesetzt, die Lösung dann von dem flockigen Niederschlage abfiltrirt und im Wasserbade möglichst zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende braune Masse wurde gepulvert, wobei der fliegende Staub die Respirationsorgane sehr heftig afficirte, und das Pulver in einer wohl verschlossenen trocknen Flasche mit absolutem Alkohol geschüttelt. Der gröfste Theil löste sich auf und nur etwas Schleim und Farbstoff blieben zurück. Die braune alkoholische Lösung wurde durch Aetherzusatz pflasterartig gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und abermals durch Aether abgeschieden.

Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten hinterliefsen beim Verdunsten ein goldgelbes Oel, in welchem concentrisch gruppirte Nadeln eines *krystallinischen Körpers* bemerkbar waren. Da diese sich durch Wasser nicht ausziehen liefsen, suchten wir sie durch Auflösung des Fettes in Chloroform und Schwefelkohlenstoff zu gewinnen. Indessen vergeblich, denn beide Flüssigkeiten lösten auch die Krystalle, welche namentlich aus der Chloroformlösung sehr schön anschossen. Nur durch wiederholtes Abpressen zwischen Fliefspapier, wobei die ölige Masse in dasselbe eindrang, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gelang es uns, sie ziemlich rein von Beimengungen zu erhalten. Sie stellten so eine schneeweifse, etwas verfilzte seidenglänzende Krystallmasse dar. In siedendem Wasser schmolzen sie sofort und erstarrten beim Erkalten wiederum krystallinisch, ohne gelöst zu werden. Kochende Kalilauge veränderte sie ebenso wenig, wie Chlorwasserstoffsäure. Die alkoholische Lösung reagirte vollkommen neutral. Die Quantität dieser Substanz war so gering, dafs weitere Versuche damit nicht angestellt werden konnten. Natürlich mufste auch die Zusammensetzung unermittelt bleiben.

Das beim Abpressen dieser Krystalle in das Papier eingedrungene Oel wurde durch Aether wieder ausgezogen

und derselbe darauf verdunstet. Kalilauge verseifte beim Kochen den gelben öligen Rückstand leicht und vollkommen. Nach dem Abheben der Seife wurde sie mit Wasser übergossen. Sie löste sich in einer kleinen Quantität desselben vollkommen klar auf. Durch Zusatz von Schwefelsäure wurden die Fettsäuren für sich abgeschieden und bildeten ein gelbliches Oel. Mit Baryt liefs sich eine in Wasser unlösliche Verbindung darstellen. Die bei der ersten Verseifung entstandene kalihaltige Flüssigkeit neutralisirten wir mit Schwefelsäure, dampften zur Trockne ein und behandelten mit absolutem Alkohol. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine dicke, gelbliche, in Wasser lösliche Flüssigkeit zurück, welche sowohl am Geschmack als auch durch die Entwicklung von Acroleïn bei der trocknen Destillation als Glycerin sicher erkannt wurde. Die Gänsegalle enthält also *Glyceride* flüssiger Fettsäuren.

Der durch Aether in der alkoholischen Lösung der Galle hervorgebrachte Niederschlag wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht, was sehr schwer und nur durch fortwährendes Umrühren gelang; der Rückstand wurde wieder in absolutem Alkohol gelöst und mit frisch ausgeglühter Thierkohle behandelt. Eine vollständige Entfärbung war trotz mehrfacher Versuche nicht zu erreichen. Ein Theil der gelb gefärbten Lösung wurde darauf durch wasserhaltigen Aether gefällt und einige Tage lang sich selbst überlassen. Es hatte sich der amorphe, weiche Niederschlag in eine krystallinische Masse verwandelt. Die Krystalle waren kleine rhombische Tafeln, wie sie Marsson schon beobachtete, von einem Durchmesser bis zu einer halben Linie. An der Luft zerflossen sie sehr schnell. Diese rhombischen Tafeln, welche Marsson als das Natronsalz der Chenocholinsäure betrachtete, sind indessen nicht die einzigen Krystalle, welche sich bei längerem Stehen des ätherischen Niederschlages bilden. Hoch über demselben, an den Wänden des Glasgefäfses setzen sich nämlich aus der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit concentrisch gruppirte, sehr dünne, bis einen Viertelzoll lang werdende,

weifse Nadeln an, deren Substanz in der Flüssigkeit somit etwas löslich zu seyn scheint. Die Anzahl dieser Krystalle war so gering, dafs damit kein anderer Versuch angestellt werden konnte, als der den Nachweis führende, dafs sie eine organische Säure und eine feuerfeste Basis enthalten. Letztere blieb nach dem Verbrennen geschmolzen zurück und reagirte, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, stark alkalisch. Beide Salze, sowohl das rhombisch tafelförmige als das nadelförmige, sind in Wasser sehr leicht löslich.

Mit der wässerigen Lösung eines Theiles der Gallensubstanz stellten wir einige qualitative Versuche an.

Durch Essigsäure und Weinsteinsäure nicht, wohl aber durch Salzsäure wird die Gallensäure flockig abgeschieden. Indessen ist sie nur in einem Ueberschusse des letzteren Reagens unlöslich. Ist dieser entfernt, so verschwindet der gebildete Niederschlag bei Zusatz von reinem Wasser sofort.

Neutrales essigsaures Blei bringt keinen Niederschlag hervor. Nach längerer Zeit erst, schneller beim Kochen, entsteht eine geringe Trübung, welche sich flockig zu Boden setzt.

Basisch essigsaures Bleioxyd dagegen bringt sogleich eine starke pflasterartige Fällung hervor. Der Niederschlag ist in Alkohol etwas löslich.

Chlorbarium und Chlorcalcium gaben weifse, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol lösliche flockige Niederschläge.

Schwefelsaure Magnesia fällt nichts. Erst auf Zusatz von etwas Ammoniak entsteht ein weifser flockiger, in Salmiaklösung wieder verschwindender Niederschlag.

Das braune, durch Eisenchlorid gefällte Eisensalz ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem es durch Wasserzusatz wieder abgeschieden wird. Ebenso verhält sich das weifsliche Manganoxydulsalz.

Essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd bringen keine Niederschläge hervor, ebensowenig Quecksilberchlorid, während salpetersaures Quecksilberoxyd eine mit der Zeit zunehmende Trübung verursacht.

Behufs der Bestimmung der Aschenbestandtheile wurde eine kleinere Quantität Gallensubstanz nach möglichstem vorherigen Austrocknen verbrannt. Sie wird dabei zuerst ziemlich dünnflüssig und schäumt stark auf. In Folge davon bleibt eine poröse Kohle übrig, welche ziemlich schwer verbrennt. Die farblose alkalisch reagirende Asche bleibt in geschmolzenem Zustande zurück. Sie besteht zumeist aus schwefelsaurem Natron, enthält aber auch noch etwas Chlor und eine nicht unbeträchtliche Menge Kali.

Um das vorhandene Chlornatrium und womöglich auch das Kali zu entfernen, nahmen wir die von Strecker und Gundelach bereits angewendete Reinigung des Gallensalzes mit vollkommen neutralem schwefelsauren Natron vor. Eine concentrirte wässerige Lösung des ersteren wird durch eine eben solche des Glaubersalzes in Gestalt zähflüssiger Tropfen zerfällt, welche nach einigen Tagen fester werden, indessen doch nicht vollständig erhärten. Diese Fällung und mehrtägige Digestion wurde noch einige Male wiederholt, das Gallensalz darauf im Wasserbade völlig getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es konnten nun weder Chlor noch Schwefelsäure in der Lösung nachgewiesen werden. Beim Verdampfen blieb das Gallensalz als hellgelbe amorphe Masse zurück, welche nach der Fällung der alkoholischen Lösung durch Aether wiederum zu den charakteristischen rhombischen Tafeln wurde, während sich keine Spur der concentrisch gruppirten Nadeln mehr zeigte, von welchen daher wohl anzunehmen ist, dafs sie das Kalisalz der Gänsegallensäure waren, welches sich jedenfalls mit dem schwefelsauren Natron in das Natronsalz und schwefelsaures Kali umgesetzt hatte. Diese Ansicht findet durch die Abwesenheit des Kalis in der Asche der so gereinigten Substanz ihre Bestätigung.

Zur Ausführung von Elementaranalysen wurde das reine Gallensalz im Luftbade bei 100 bis 110° getrocknet. So lange noch Wasser entwich, war die Masse weich und blasig, nach dem vollständigen Austrocknen aber bildete sie

eine spröde, lockere, leicht zerreibbare Masse, deren frisch bereitetes Pulver höchst elektrisch war.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung der in einem Platinschiffchen befindlichen Substanz wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleioxyd und vorgelegten blanken Kupferspähnen vorgenommen. Als die Analysen I bis IV auf diese Weise längst ausgeführt waren, machte Limpricht [1]) darauf aufmerksam, dafs glühendes Kupfer die Kohlensäure theilweise zu Kohlenoxyd reducire. Ehe noch Lautemann nachwies [2]), dafs nur fein vertheiltes Kupfer, nicht aber feste Spähne dieses Metalles jene Reduction hervorzubringen im Stande seyen, unternahmen wir eine Controlverbrennung, welche so eingerichtet war, dafs die blanken Kupferspähne im Verbrennungsrohre zwischen zwei Kupferoxydlagen eingeschlossen waren, so dafs sich das gebildete Kohlenoxyd wieder zu Kohlensäure hätte oxydiren müssen. Die Ergebnisse dieser Analyse V stimmen übrigens mit denen von I bis IV fast genau überein, so dafs schon daraus hervorging, dafs eine solche Reduction durch die glühenden Kupferspähne nicht hatte erfolgen können.

Die Kohle im Platinschiffchen war nie ganz vollständig verbrennbar, da sie von der geschmolzenen, aus schwefelsaurem Natron bestehenden Asche umschlossen und so der Sauerstoffeinwirkung entzogen wurde. Der Inhalt des Platinschiffchens wurde deshalb mit Wasser auf ein gewogenes Filter gebracht, die Kohle dort gut ausgewaschen, das Ganze getrocknet und gewogen. Das ganze Uebergewicht kam indessen nicht dem Kohlenstoff zu. Nach dem Verbrennen des Filters war nämlich die Aschenmenge stets gröfser als das Gewicht der Filterasche seyn konnte, jedenfalls in Folge davon, dafs die Kohle noch etwas Natronsalz zurückgehalten hatte. Die Menge des Kohlenstoffs wurde jedesmal durch Subtraction des Aschenmehrgewichtes von dem zuerst erhaltenen Uebergewichte leicht berechnet.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S 46.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 301.

I. 0,1663 Grm. Substanz gaben 0,1338 Grm. Wasser = 0,01487 Grm. Wasserstoff oder 8,94 Proc. und 0,3630 Grm. Kohlensäure = 0,0990 Grm. Kohlenstoff, wozu noch 0,0003 Grm. an nachgewogenem Kohlenstoff kommen; in Summa also 0,0993 Grm. oder 59,71 Proc.

II. 0,2727 Grm. Substanz gaben 0,2128 Grm. Wasser = 0,02364 Grm. Wasserstoff = 8,67 Proc. und 0,5947 Grm. Kohlensäure = 0,16219 Grm. Kohlenstoff, dazu an nachgewogenem Kohlenstoff 0,0005 Grm.; im Ganzen also 0,16269 Grm. oder 59,66 Proc.

III. 0,1841 Grm. Substanz lieferten 0,1431 Grm. Wasser = 0,0159 Grm. Wasserstoff oder 8,64 Proc., und 0,4011 Grm. Kohlensäure = 0,1094 Grm. Kohlenstoff; dazu an nachgewogenem Kohlenstoff 0,0006 Grm., in Summa also 0,1100 Grm. oder 59,75 Proc.

IV. 0,1921 Grm. Substanz gaben 0,1516 Grm. Wasser = 0,01684 Grm. Wasserstoff oder 8,77 Proc., und 0,4203 Grm. Kohlensäure = 0,11463 Grm. Kohlenstoff, dazu noch 0,0002 Grm.; im Ganzen also 0,11483 Grm. Kohlenstoff oder 59,78 Proc.

V. 0,2158 Grm. Substanz gaben 0,1690 Grm. Wasser = 0,01878 Grm. Wasserstoff oder 8,70 Proc. und 0,4721 Grm. Kohlensäure = 0,12875 Grm. Kohlenstoff, dazu noch 0,0001 Grm.; im Ganzen also an Kohlenstoff 0,12886 Grm. oder 59,71 Proc.

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Will und Varrentrapp bestimmt, und zwar als Platinsalmiak auf gewogenem Filter.

VI. 0,2657 Grm. Substanz gaben 0,1682 Grm. Platinsalmiak, woraus sich der Stickstoffgehalt zu 0,01056 Grm. 3,97 Proc. berechnet.

VII. 0,3932 Grm. Substanz gaben 0,2486 Grm. Platinsalmiak = 0,01561 Grm. Stickstoff oder 3,97 Proc.

Die Ermittelung des Schwefelgehaltes geschah nach der von einem von uns angegebenen Methode [1]).

VIII. Es lieferten 0,6167 Grm. Substanz 0,2571 Grm.

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXV, S. 424.

schwefelsauren Baryt; woraus sich der Gehalt an Schwefel zu 0,03541 Grm. oder 5,74 Proc. berechnet.

Zur Bestimmung der Aschenmenge wurde das Salz im Platintiegel bis zum Verbrennen aller Kohle bei Luftzutritt geglüht, Schwefelsäure hinzugesetzt und nach Verjagung des Ueberschusses durch Glühen gewogen.

IX. 0,8846 Grm. Substanz hinterliefsen 0,1107 Grm. schwefelsaures Natron = 0,04845 Grm. Natron oder 5,48 Proc.

X. 0,7769 Grm. hinterliefsen 0,0998 Grm. schwefelsaures Natron = 0,04368 Grm. Natron oder 5,63 Proc.

Die Resultate der Analyse stellen sich danach folgendermafsen:

Das Salz enthält in 100 Theilen:

		I	II	III	IV	V	VI
Kohlenstoff	=	59,71	59,66	59,75	59,78	59,71	—
Wasserstoff	=	8,94	8,67	8,64	8,77	8,70	—
Stickstoff	=	—	—	—	—	—	3,97
Schwefel	=	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff	=	—	—	—	—	—	—
Natron	=	—	—	—	—	—	—

		VII	VIII	IX	X	Mittel
Kohlenstoff	=	—	—	—	—	59,72
Wasserstoff	=	—	—	—	—	8,74
Stickstoff	=	3,97	—	—	—	3,97
Schwefel	=	—	5,74	—	—	5,74
Sauerstoff	=	—	—	—	—	16,28
Natron	=	—	—	5,48	5,63	5,55
						100,00.

Aus diesen Zahlen kann eine Formel für die in dem analysirten Salze enthaltene Säure nicht abgeleitet werden, ebenso wenig wie Marsson nach den Resultaten seiner Analysen dazu im Stande war. Dieselben stimmen übrigens nicht zu den unserigen, wahrscheinlich weil er die Galle nicht mit schwefelsaurem Natron behandelt und also eine weniger reine Substanz angewendet hatte.

Er fand in 100 Theilen Gallensalz

Kohlenstoff	=	57,19
Wasserstoff	=	8,39
Stickstoff	=	3,48
Schwefel	=	6,34
Sauerstoff	=	19,82
Natron	=	4,78
		100,00

Dafs übrigens auch wir es nicht mit einer vollkommen reinen Substanz zu thun hatten, ging aufser aus der gelben Färbung noch daraus hervor, dafs die wässerige Lösung des Gallensalzes mit neutralem essigsaurem Bleioxyd nach einigem Stehen noch immer einen geringen Niederschlag gab. Da die Erfahrung übrigens gelehrt hat, dafs die schwefelhaltigen Gallensäuren überhaupt nicht ganz von den schwefelfreien Säuren befreit werden können, so stellten auch wir, um das Material zu schonen, keine weiteren Reinigungsversuche an, sondern schritten sogleich zur Zerlegung der Säure.

Nach einem Vorversuche mit geringer Menge der Substanz, welcher ergab, dafs die Gänsegallensäure durch längeres Kochen mit Baryt, wobei im Anfange ein deutlicher Ammoniakgeruch auftritt, in eine neue, eigenthümliche Säure und eine krystallinische, dem Taurin ähnliche schwefelhaltige Verbindung zerlegt wird, unterwarfen wir eine gröfsere Quantität der Zersetzung durch Barythydrat.

Zu diesem Zweck, und um die Gegenwart von Alkalisalzen möglichst zu vermeiden, lösten wir die aus der alkoholischen Lösung durch Fällung mit Aether gereinigte Gallensubstanz in Wasser auf und fällten mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Der pflasterartige Niederschlag wurde möglichst ausgewaschen und in Alkohol gebracht. In diesem löste er sich nur wenig, erhärtete aber so, dafs er zerkleinert und in der Flüssigkeit aufgeschlämmt werden konnte. Es wurde darauf Schwefelwasserstoffgas bis zu völliger Zersetzung hindurch geleitet, und die alkoholische Lösung der Säure vom Schwefelbleiniederschlage durch Filtration ge-

trennt. Im Wasserbade zur Trockne verdampft, blieb eine weiche, bräunliche Masse, die Säure, zurück. Beim Uebergiefsen mit Wasser löste sie sich zum gröfsten Theile darin auf, hinterliefs aber eine weifse, perlmutterglänzende Substanz in sehr geringer Quantität, auf welche wir später zurückkommen werden. Jedenfalls ist es dieselbe, welche schon Tiedemann und Gmelin beobachteten.

Die wässerige Gallensäure reagirte entschieden sauer. Mit Barytwasser versetzt, gab sie einen starken, dichten Niederschlag. Nach Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Barythydrat wurde das Ganze in einem mit langem Condensationsrohre versehenen Kolben 36 Stunden lang im Kochen erhalten, wobei der Niederschlag mehr und mehr eine feinkörnige Beschaffenheit annahm. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Barythydrat, welches sich krystallinisch abgesetzt hatte, in Wasser gelöst und filtrirt. In dem auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlage mufste die durch Spaltung entstandene Säure, in der Flüssigkeit dagegen das Taurin oder ein diesem ähnlicher Körper enthalten seyn.

Zur Entfernung des Baryts wurde Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet, die wässerige Lösung von dem niedergeschlagenen kohlensauren Baryt abfiltrirt und zur Trockne verdunstet. Es blieb eine gelbliche krystallinische Masse zurück, welche sich in Wasser zum gröfsten Theile löste. Das Unlösliche war kohlensaurer Baryt. Der Verdampfungsrückstand der wässerigen Flüssigkeit bestand fast vollständig aus farblosen, durch eine gelbe zähe Substanz verunreinigten Krystallen. Die Masse wurde zunächst mit salzsäurehaltigem Alkohol übergossen, um so vielleicht vorhandenes Glycocoll zu lösen. In der That blieben nach dem Verdunsten des Alkohols auf einem Uhrglase feine verfilzte Nadeln, jedenfalls salzsaures Glycocoll, zurück; freilich in so geringer Menge, dafs an eine nähere Untersuchung nicht zu denken war.

Den in salzsäurehaltigem Alkohol unlöslichen Theil der Krystallmasse erhielten wir durch mehrmaliges Umkrystalli-

siren völlig farblos. Die Gestalt der zum Theil sehr schön ausgebildeten Krystalle war vollständig die des Taurins. Obgleich danach die Identität des viel Schwefel enthaltenden Körpers mit dem Taurin zweifellos war, stellten wir doch, zur vollständigen Sicherung, zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen an.

I. 0,3465 Grm. der trockenen Substanz lieferten beim Verbrennen im Sauerstoffstrome mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleioxyd und vorgelegten blanken Kupferspähnen 0,1826 Grm. Wasser = 0,02029 Grm. Wasserstoff oder 5,86 Proc. und 0,2451 Grm. Kohlensäure = 0,066845 Grm. Kohlenstoff oder 19,29 Proc. Das Platinschiffchen, in welchem die Substanz verbrannt worden war, hatte dasselbe Gewicht wie vorher. Die Substanz war also von Asche frei.

II. 0,2232 Grm. Substanz gaben 0,1143 Grm. Wasser = 0,0127 Grm. Wasserstoff oder 5,69 Proc. und 0,1571 Grm. Kohlensäure = 0,042845 Grm. Kohlenstoff oder 19,20 Proc.

Die analysirten Krystalle waren hiernach wirklich Taurin.

	Gefunden		
	I	II	Berechnet
Kohlenstoff	19,29	19,20	19,20
Wasserstoff	5,86	5,69	5,60

Eine Schwefel- und Stickstoffbestimmung haben wir als unnöthig nicht gemacht, um so mehr, da die noch vorhandene Menge Taurin dazu kaum ausgereicht haben würde.

Das auf dem Filter gesammelte Barytsalz wurde nach vollsändigem Auswaschen durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Hiebei schied sich die Säure flockig aus, wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, zwischen Papier abgepreſst und in starkem Alkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten desselben trat Krystallisation nicht ein, sondern die Säure blieb harzig und von gelblicher Farbe zurück. In Wasser löste sie sich nicht, wohl aber in Alkohol und Aether. Da sie trotz wiederholten Lösens in absolutem Alkohol, Verdampfen desselben und mehrfacher

Behandlung mit Wasser noch etwas Stickstoff enthielt, von unzersetzter Gallensäure also nicht vollständig frei war, wurde sie noch einmal an Baryt gebunden und einen Tag lang mit einem Ueberschufs desselben gekocht. Auf dieselbe Weise wie früher abgeschieden und gereinigt, entwickelte sie indefs beim Erhitzen mit frisch ausgeglühtem Natronkalk noch immer etwas Ammoniak. Sie wurde daher mit viel Kalilauge versetzt und noch sechs Stunden lang im Kochen erhalten. Beim Erkalten schied sich das Kalisalz aus der in der Wärme durchsichtigen Lösung ab, wurde aber nach dem Entfernen der Kalilauge von Wasser leicht aufgenommen.

Durch Chlorwasserstoffsäure unlöslich abgeschieden, wurde die Säure auf dem Filtrum gesammelt, mit Wasser wohl ausgewaschen, abgeprefst, getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Beim Eindampfen der Lösung blieb sie wiederum als harzige hellgeblich gefärbte Masse zurück, welche nun frei von Stickstoff war und auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrannte. Weder durch langsames Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung, noch auch durch Niederschlagen vermittelst Wasser war sie krystallinisch zu erhalten. In letzterem Falle schied sie sich völlig amorph ab und setzte sich gröfstentheils zu Boden, nie aber vollständig, denn selbst nach monatelangem Stehen der Flüssigkeit blieb stets noch ein Theil äufserst fein suspendirt. Nur einmal gelang es uns, die Säure krystallinisch zu erhalten, und zwar als wir die alkoholische Lösung, ohne eine Spur der Säure niederzuschlagen, mit Wasser verdünnten und mehrere Wochen lang sich selbst überliefsen. Die Form der Krystalle war aber nicht vollständig deutlich zu erkennen, doch schien sie ein kurzes, an den Enden mannichfaltig abgestumpftes Prisma zu seyn. In alkoholischer Lösung reagirt sie sauer und giebt mit Zucker und Schwefelsäure die blutrothe für die Gallensäuren charakteristische Färbung. Bei 100° getrocknet erweichte sie zunächst, wurde aber nach Entfernung des Wassers fest und zerreibbar. Das frisch bereitete Pulver war im höchsten Grade

elektrisch. Zwei damit angestellte Elementaranalysen hatten folgende Resultate.

I. 0,1942 Grm. lieferten beim Verbrennen 0,1772 Grm. Wasser = 0,019689 Grm. Wasserstoff oder 10,14 Proc. und 0,5370 Grm. Kohlensäure = 0,14645 Grm. Kohlenstoff oder 75,41 Proc.

II. 0,1694 Grm. Substanz gaben 0,1528 Grm. Wasser, = 0,016978 Grm. Wasserstoff oder 10,02 Proc. und 0,4671 Grm. Kohlensäure = 0,12739 Grm. Kohlenstoff oder 75,20 Proc.

Die analysirte Säure, auf dieselbe Weise gebildet wie die Cholalsäure aus der Taurocholsäure, ist weder mit dieser, noch mit der Hyocholalsäure identisch. Schon ihr in manchen Beziehungen abweichendes Verhalten, ja selbst die Krystallform des Natronsalzes der ursprünglichen Gänsegallensäure liefsen eine Verschiedenheit vermuthen, und die Analyse bestätigt es vollkommen. Die gefundenen analytischen Ergebnisse liegen sehr weit von den für die Cholalsäure von Strecker gefundenen ab, namentlich ist der Kohlenstoffgehalt viel gröfser, der Sauerstoffgehalt dagegen viel kleiner als bei der Cholalsäure. Schon näher stehen die für die Hyocholalsäure nach Strecker's und Gundelach's Formel berechneten Zahlen. Die Hyocholalsäure enthält, als $C_{50}H_{40}O_{8}$, in 100 Theilen

Kohlenstoff	74,26
Wasserstoff	9,90
Sauerstoff	15,84
	100,00.

Der Kohlenstoffgehalt der von uns analysirten Substanz ist noch um etwa 1 Proc. höher, das Atomgewicht derselben also vermuthlich gröfser als das der Hyocholalsäure. Vollständig genau stimmen übrigens die von uns erhaltenen Zahlen zu keiner Formel, doch liegen sie in der Mitte zwischen zwei nur wenig von einander verschiedenen, zwischen $C_{54}H_{44}O_{8}$ und $C_{54}H_{42}O_{8}$.

	Berechnet für:		Gefunden		
	$C_{54}H_{42}O_8$	$C_{54}H_{44}O_8$	I.	II.	Mittel
C =	75,35	75,00	75,41	75,20	75,31
H =	9,77	10,19	10,14	10,02	10,08
O =	14,88	14,81	14,45	14,78	14,61
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Kohlenstoffgehalt unserer Säure, welche am besten als *Chenocholalsäure* zu bezeichnen ist, stimmt mehr zur ersteren, der Wasserstoffgehalt dagegen besser zur zweiten Formel. Es ist hiernach nicht sicher zu entscheiden, welche von beiden der Chenocholalsäure zukommt. Vollständig rein war sie nicht. Sie enthielt noch eine gelblich färbende fremde Substanz. Der für die erste Formel um 0,29 Proc. zu hohe Wasserstoffgehalt indessen nahm uns von Anfang an mehr für die Formel $C_{54}H_{44}O_8$ ein, welche sich von der Hyocholalsäure um ein Mehr von C_4H_4 unterscheidet.

Die Chenocholalsäure löst sich in kalter concentrirter Kalilauge nicht auf, vereinigt sich aber doch, namentlich beim Erwärmen, mit der Basis. Sobald die Lauge abgegossen ist, wird das Kalisalz leicht von reinem Wasser aufgenommen. Um es von einem Ueberschufs an Kali vollständig zu reinigen, leiteten wir durch die Lösung einen Kohlensäurestrom bis alles Alkali in kohlensaures Salz übergeführt war, dampften zur Trockne ein und lösten das chenocholalsaure Kali in absolutem Alkohol. Nach dem Verdunsten blieb es als amorphe, klare Masse zurück. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether gefällt, setzt sich aber auch hier nicht krystallinisch, sondern als zähe, durchsichtige Masse ab. Die wässerige und alkoholische Lösung werden durch Kohlensäure getrübt, letztere durch die Fällung von kohlensaurem Kali. Ob sich dabei ein saures Kalisalz bildet, haben wir nicht ermitteln können.

Aus dem Kalisalz stellten wir durch doppelte Zersetzung mit Chlorbaryum den *chenocholalsauren Baryt* dar. Er fällt als flockige Masse zu Boden, welche auf dem Filter gesam-

melt und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen lösten wir ihn in absolutem Alkohol und fällten durch Aether. Es gelang uns, auf diese Weise kleine, weifse, nadelförmige Krystalle von starkem Glasglanz zu erhalten. In Wasser ist das Salz nur sehr schwer löslich, viel leichter dagegen in Alkohol. Beide Lösungen werden durch Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Baryt zersetzt.

Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Salz, bläht sich unter Schwärzung auf und verbrennt mit stark rufsender Flamme, während kohlensaurer Baryt zurückbleibt.

Das Salz wurde bei 100° vollständig getrocknet und in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt. Während der ersten Analyse stieg ein Theil der aufschäumenden Masse aus dem Platinschiffchen heraus und blieb an den Wandungen des Verbrennungsrohres sitzen. In Folge davon war die Barytbestimmung unbrauchbar und auch der Kohlenstoffgehalt fiel natürlich etwas zu niedrig aus.

I. 0,1465 Grm. Substanz gaben 0,1111 Grm. Wasser = 0,012344 Grm. Wasserstoff oder 8,43 Proc. und 0,3413 Grm. Kohlensäure. Hierzu kommen aus 0,0266 Grm. kohlensaurem Baryt noch 0,00600 Grm. Kohlensäure, in Summa also 0,3473 Grm. = 0,09472 Grm. Kohlenstoff oder 64,66 Proc.

II. 0,1564 Grm. Substanz gaben 0,1192. Grm. Wasser 0,01324 Grm. Wasserstoff oder 8,47 Proc. und 0,3642 Proc. Kohlensäure, zu welcher, aus 0,0315 kohlensaurem Baryt, noch 0,00704 Grm. Kohlensäure hinzukommen; im Ganzen also 0,37124 Grm. = 0,10125 Grm. Kohlenstoff oder 64,74 Proc. und endlich 0,02446 Grm. Baryt = 15,64 Proc.

Aufserdem unternehmen wir noch eine Barytbestimmung durch Verbrennen einer später bereiteten Portion des krystallisirten Salzes im Platintiegel.

III. 0,1820 Grm. Substanz gaben 0,0357 Grm. kohlensaurem Baryt = 0,02773 Grm. Baryt oder 15,15 Proc.

Zur Vergleichung der gefundenen Werthe mit den für die beiden oben als möglicherweise passend bezeichneten

Formeln berechneten Zahlen diene folgende vergleichende Uebersicht;

	Berechnet für $C_{54}H_{41}BaO_8$	$C_{54}H_{43}BaO_8$	Gefunden I	II	III	Mittel
C	65,13	64,86	64,66	64,74	—	64,70
H	8,24	8,61	8,43	8,47	—	8,45
O	11,26	11,21	—	11,16	—	11,46
BaO	15,37	15,32	—	15,64	15,15	15,39
	100,00	100,00		100,00		100,00

Da besondere Sorgfalt auf die Wasserstoffbestimmungen verwendet worden war, so bleibt wohl kein Zweifel an der Richtigkeit der Formel $C_{54}H_{43}BaO_8$ für den chenocholalsauren Baryt und $C_{54}H_{44}O_8$ für die Chenocholalsäure.

Dieselbe ist also der Hyocholalsäure homolog und unterscheidet sich von dieser durch ein Plus von C_4H_4.

Unter der Annahme, dafs die Gänsegallensäure, welche wir statt des von Marsson vorgeschlagenen Namens »Chenocholinsäure«, welchen sie mit der schwefelfreien Hyocholinsäure zusammenstellen würde, *Taurochenocholsäure* zu benennen vorschlagen, sich unter denselben Vorgängen in Taurin und Chenocholalsäure spalte, wie diefs Strecker für die Choleinsäure oder Taurocholsäure voraussetzt, so mufs ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{58}H_{49}NS_2O_{12}$ ausgedrückt werden, da

$$C_{58}H_{49}NS_2O_{12} + 2HO = C_{54}H_{44}O_8 + C_4H_7NS_2O_6$$

ist.

Das Natronsalz der Taurochenocholsäure

$$C_{58}H_{48}NaNS_2O_{12}$$

verlangt

C_{58}	=	348	=	62,03
H_{48}	=	48	=	8,56
N	=	14	=	2,50
S_2	=	32	=	5,70
O_{11}	=	88	=	15,69
NaO	=	31	=	5,52
		561		100,00

Mit den für das taurochenocholsaure Natron gefundenen procentischen Werthen verglichen, zeigte sich hier ein zu hoher Kohlenstoffgehalt, während die für den Stickstoff berechnete Zahl niedriger als die gefundene ist. Letzteres erklärt sich daraus, dafs durch die Reinigung mit schwefelsaurem Natron im Gallensalze vorhandenes Ammoniumoxydsalz nicht zersetzt werden konnte und der von diesem herrührende Stickstoff also nicht entfernt worden ist. Für den um etwas mehr als 2 Proc. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt indessen genügt diese Erklärung durch das Vorhandenseyn anderer, kohlenstoffärmerer Verunreinigungen nicht völlig.

Bei Weitem besser stimmen die berechneten Zahlen zu den gefundenen, wenn angenommen wird, die Taurochenocholsäure spalte sich in Chenocholalsäure und Taurin, ohne Wasser aufzunehmen. Dagegen sprechen indessen alle übrigen bekannten Spaltungsvorgänge durchaus. Eher möglich wäre es, dafs das taurochenocholsaure Natron nach dem Trocknen noch zwei Aequivalente nicht zu seiner Constitution gehörigen Wassers zurück hielte. Unter dieser Voraussetzung wären die für dasselbe berechneten Procentzahlen der Elemente, denen wir die gefundenen im Mittel beifügen, folgende

		Berechnet		Gefunden
C_{58}	=	348	60,10	59,72
H_{50}	=	50	8,64	8,74
N	=	14	2,42	3,96
S_2	=	32	5,53	5,74
O_{13}	=	104	17,96	16,29
NaO	=	31	5,35	5,55
		579	100,00	100,00

Auch die Annahme, dafs nur ein Aequivalent Wasser mit dem taurochenocholsauren Natron verbunden bleibe, läfst sich noch ziemlich gut mit den durch die Elementaranalyse gewonnenen Zahlen vereinigen. In diesem Falle stellen sich die berechneten Werthe folgendermafsen:

C_{58}	=	348	=	61,05
H_{49}	=	49	=	8,60
N	=	14	=	2,46
S_2	=	32	=	5,61
O_{12}	=	96	=	16,84
NaO	=	31	=	5,44
		570		100,00

Einen vollgültigen Beweis für irgend eine dieser Annahmen vermögen wir jetzt allerdings nicht beizubringen.

Andere Salze der Chenocholalsäure konnten wir nicht in zur Analyse hinreichenden Mengen darstellen. Mit nur sehr geringer Quantität des Kalisalzes machten wir jedoch noch einige Reactionsversuche, die nachstehende Ergebnisse hatten.

Die wässerige Lösung des chenocholalsauren Kalis giebt weiſse, flockige, in Alkohol lösliche Niederschläge mit Chlorcalcium, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Zinkoxyd, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul, neutralem essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd. Das Silbersalz schwärzt sich leicht im directen Sonnenlichte. Essigsaures Kupferoxyd giebt ein flockiges hellblaues Salz, Eisenchlorid einen flockigen braunen Niederschlag.

Weiter oben erwähnten wir eine eigenthümliche, weiſse, krystallinische, perlmutterglänzende Substanz, welche unlöslich zurückblieb, als die aus dem durch basisch essigsaures Bleioxyd hervorgebrachten Niederschlage vermittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene und aus der alkoholischen Lösung durch Eindampfen gewonnene Taurochenocholsäure in Wasser gelöst wurde. Auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, wurde sie in absolutem Alkohol gelöst und dieser durch längeres Stehen an einem warmen Orte verdunstet. Die Substanz blieb in kleinen, perlmutterglänzenden Krystallen zurück, welche sich unter dem Mikroskope meistens als Tafelfragmente darstellten. Nur selten waren vollkommen ausgebildete Individuen zu sehen. Ihre Form war eine sechsseitige Tafel, von deren Seiten zwei gegenüberliegende stets länger waren als die übrigen. Die vier

an diesen liegenden Winkel waren deutlich gröfser als die beiden anderen, von den vier kürzeren Seiten gebildeten, so dafs die zu Grunde liegende Krystallform eine rhombische Tafel mit starken Abstumpfungen an den stumpferen Seitenkanten zu seyn schien. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich, nicht merklich aber in Wasser, welches die alkoholische Lösung milchig trübt, ohne dafs sich selbst nach langem Stehen die Masse vollständig absetzte. Diese äufseren Eigenschaften sind vollkommen die der Paracholsäure. Eine Analyse konnte nicht vorgenommen werden, da die gewonnene Menge äufserst gering war. Um die Natur der Substanz möglichst aufzuklären, unternahmen wir fast mit dem ganzen uns zu Gebote stehenden Materiale noch die folgenden Versuche.

Wir hatten bemerkt, dafs nach jedesmaligem Lösen und Eindampfen nicht mehr die ganze Menge krystallisirte, dafs vielmehr ein Theil sich stets zersetzte und die weifsen Krystalle hell geblich färbte. Unter dem Mikroskope zeigte sich dann, dafs aufser den Tafelfragmenten noch andere Krystalle, büschelförmig vereinigte, sehr feine Nadeln vorhanden waren.

Wir lösten einen Theil der rein weifsen tafelförmig krystallisirten Substanz in Alkohol und fällten mit heifsem Wasser. Nachdem sich möglichst viel weifse Substanz abgesetzt hatte, dampften wir die darüber stehende milchig getrübte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ab und übergossen den Rückstand mit kaltem Wasser. Etwas weifse Substanz blieb zurück. Die filtrirte wässerige Lösung gab beim Eindampfen eine sauer reagirende, gelblich gefärbte Masse, welche ebenso wie die weifsen Krystalle mit Zucker und Schwefelsäure die Pettenkofer'sche Reaction zeigte.

Es bleibt hiernach durchaus kein Zweifel mehr, dafs die perlmutterglänzenden Tafeln wirklich eine Paracholsäure sind, ob dieselbe, wie die in der Ochsengalle enthaltene, oder eine der Gänsegalle eigenthümliche, bleibt wegen Mangels einer Elementaranalyse ungewifs.

Wir hoffen in Zukunft die nicht zu voller Aufklärung

gelangten Partien vorstehender Arbeit durch eine Fortsetzung derselben zu sicherer Entscheidung bringen, durch zahlreichere Analysen mehrerer Salze der Chenocholalsäure die Formel derselben vollständig sicher stellen und ihre ferneren Zersetzungsweisen der Untersuchung unterwerfen zu können. Es bedarf dazu einer bei Weitem gröfseren Menge von Material, als wir für die hiermit mehr als vorläufige Mittheilung, denn als abgeschlossenes Ganze der Oeffentlichkeit übergebene Arbeit zu unserer Verfügung hatten; voraussichtlich wird der kommende Herbst es uns in für unseren Zweck genügender Quantität zu Gebote stellen.

III. *Ueber den Winkel der optischen Axen des Aragonits für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien; von G. Kirchhoff.*

Hr. Heusser hat die Winkel der optischen Axen des Aragonits für farbiges Licht gemessen und seine Resultate verglichen mit den Werthen, die sich für diese Winkel aus den von Rudberg bestimmten Brechungscoëfficienten desselben Krystalls ergeben [1]). Die Bestimmungen von Rudberg beziehen sich direct auf die Fraunhofer'schen Linien; Hr. Heusser hat seine Messungen mit farbigem Lichte ausgeführt, das er theils durch die gelbe Kochsalzflamme, theils durch absorbirende Mittel von rother, grüner und blauer Farbe herstellte, bei der Berechnung aber als übereinstimmend mit gewissen Fraunhofer'schen Linien annahm. Hr. Heusser findet erhebliche Unterschiede zwischen den aus seinen und den aus Rudberg's Beobachtungen abgeleiteten Resultaten; »wenn man aber bedenkt, »sagt er« dafs die mittleren Strahlen des angewandten Lichts in keinem Fall mit den entsprechenden Linien zusammen-

1) Diese Ann. Bd. 89, S. 532.

fallen, und aufserdem in Erwägung zieht, welchen bedeutenden Einflufs auf den Winkel der optischen Axen ein kleiner Fehler in den Brechungscoëfficienten hat in dem Fall, wo jener Winkel aus den drei Brechungscoëfficienten berechnet wird, so kann man kaum eine genauere Uebereinstimmung erwarten.«

Es schien mir von Interesse zu untersuchen, in wie weit jene Unterschiede dem einem, in wie weit sie dem andern der beiden Umstände zuzuschreiben sind, die Hr. Heusser anführt, und ich habe deshalb die Messungen dieses in einer Weise wiederholt, bei der sie unmittelbar auf die einzelnen Fraunhofer'schen Linien sich beziehen.

Bei dem Apparate, den ich zu diesem Zwecke zusammengesetzt habe, fallen die durch einen Spiegel in horizontaler Richtung reflectirten Lichtstrahlen durch ein Nicol'sches Prisma auf einen engen verticalen Spalt, der in dem Brennpunkte einer Linse sich befindet; nachdem sie diese Linse durchdrungen haben, treffen sie ein Flintglasprisma von etwa 45° brechendem Winkel, dessen brechende Kante vertical ist, gehen dann durch ein astronomisches Fernrohr von ungefähr 12maliger Vergröfserung, gelangen, nachdem sie aus dem Ocular dieses ausgetreten sind, an die Aragonitplatte und durchlaufen dann noch ein zweites astronomisches Fernrohr von etwa $1\frac{1}{2}$facher Vergröfserung und ein zweites Nicol'sches Prisma, bevor sie in das Auge des Beobachters treten.

Ist das zweite Fernrohr auf ein unendlich weit entferntes Object eingestellt und sind die Linsen des ersten in eine solche Entfernung gebracht, dafs parallel auf das Objectiv fallende Strahlen parallel aus dem Ocular austreten, so sieht der Beobachter einen Theil des Spectrums mit seinen dunkeln Linien und auf dem farbigen Grunde, den dieser darbietet, in unzählbarer Menge die schwarzen Curven, die durch Interferenz der durch Doppelbrechung im Krystall gebildeten Strahlen erzeugt werden; aufserdem erblickt er, bei richtiger Einstellung, die beiden Fadenkreuze, mit denen die beiden Fernröhre versehen sind.

Die Aragonitplatte ist an der nach unten verlängerten Axe eines Theodolithen befestigt, der auf einem kleinen Gerüste aufgestellt ist, läfst sich aber noch relativ gegen die Axe drehen um zwei Axen, die nahe senkrecht gegen einander und gegen jene sind. Nachdem das dem Auge näher liegende Fernrohr so eingestellt ist, dafs ein unendlich weit entferntes Object mit seinem Fadenkreuze gleichzeitig deutlich erscheint, wird die Axe des Theodolithen senkrecht zu der Richtung gemacht, in der diejenigen Strahlen auf das Objectiv fallen, welche im Schnittpunkte des Fadenkreuzes vereinigt werden. Zu diesem Zwecke wird an Stelle der Krystallplatte ein kleines plan-paralleles Glas an der Axe des Theodolithen befestigt, das Fadenkreuz durch eine Flamme mit Hülfe eines vor das Ocular gesetzten Glasplättchens beleuchtet und das Spiegelbild des Fadenkreuzes, welches das planparallele Glas giebt, aufgesucht. Durch Drehung dieses Glases relativ gegen die Axe des Theodolithen und durch Verstellung einer der Schrauben, auf welchen dieses Instrument ruht, kann man bewirken, dafs, mag das Glas die eine oder die andere Fläche dem Auge zukehren, durch Drehung der Theodolithenaxe das Fadenkreuz mit seinem Spiegelbilde sich zur Deckung bringen läfst. Ist dieses erreicht, so hat die Axe die verlangte Richtung. Nun wird bei dem andern Fernrohr die vordere Ocularlinse so weit heraus- oder hineingeschraubt, dafs das Fadenkreuz desselben gleichzeitig mit dem ersten Fadenkreuze deutlich erscheint, das ganze Ocular so verschoben, dafs die Fraunhofer'schen Linien in gröfster Schärfe sich zeigen, und das ganze Fernrohr so gerichtet, dafs die Schnittpunkte beider Fadenkreuze sich decken. Diese Operationen müssen von Neuem ausgeführt werden, wenn man zu einem andern Theile des Spectrums übergeht, da die Linsen des Oculars nicht achromatisch sind. Darauf bringt man durch Drehung des Prismas *die* Fraunhofer'sche Linie, auf welche die Messung sich beziehen soll, zur Deckung mit dem Verticalfaden des vom Auge entfernteren Fernrohrs und setzt dann erst die Krystallplatte an ihren Ort.

Diese ändert in dem Gesichtsfelde nichts, wenn das Nicol'sche Prisma von dem Auge entfernt ist, falls ihre beiden Flächen genau parallel sind; ist diese Bedingung aber nicht erfüllt, so hört bei dem Einsetzen der Krystallplatte die Deckung der Schnittpunkte beider Fadenkreuze auf; der Verticalfaden des vom Auge weiteren Fernrohrs deckt aber immer noch die Fraunhofer'sche Linie, auf die er eingestellt war. Das Fadenkreuz *dieses* Fernrohrs wird bei der Messung des Winkels der scheinbaren Axen allein benutzt. Nachdem man das zweite Nicol'sche Prisma vor das Auge gebracht hat, stellt man die Krystallplatte an der Axe des Theodolithen so ein, dafs durch Drehung dieser Axe die beiden Punkte der Interferenzfigur, die den optischen Axen entsprechen, zur Deckung mit dem Schnittpunkte des bezeichneten Fadenkreuzes gebracht werden können, und liest den Drehungswinkel ab, der erfordert wird, um von einer dieser Stellungen zur andern zu gelangen. Um den Einstellungen die gröfste Schärfe zu geben, habe ich es am zweckmäfsigsten gefunden, die beiden Nicol'schen Prismen so zu stellen, dafs ihre Hauptschnitte parallel sind und Winkel von 45° mit der Ebene der optischen Axen des Krystalls bilden.

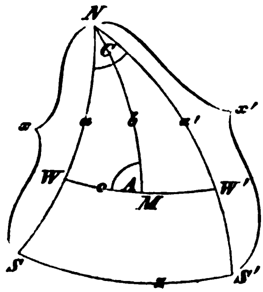
Der Winkel, den man auf die angegebene Weise findet, ist der Winkel der scheinbaren Axen der Krystallplatte für die dem Auge abgewandte Fläche derselben. Um aus ihm und dem mittleren Brechungscoëfficienten des Krystalls den Winkel der wahren optischen Axen berechnen zu können, ist es noch nöthig die Winkel zu messen, welche jede der beiden scheinbaren Axen mit der Normale derselben Krystallfläche macht. Hierbei wird das Fadenkreuz des dem Auge näheren Fernrohrs benutzt. Man bringt die Krystallplatte einmal in die Lage, bei der dieses Fadenkreuz das Spiegelbild deckt, welches von ihm die Fläche der Platte, die früher dem Auge abgewandt war, giebt, wenn sie dem Auge zugekehrt wird; dann in die Lage, bei der der Schnittpunkt des andern Fadenkreuzes auf den der einen optischen Axe entsprechenden Punkt der Inter-

figur fällt, wenn jene Fläche wieder dem Auge abgewandt ist; ist die Krystallplatte an der Axe des Theodolithen so eingestellt, dafs man sie durch Drehung dieser aus der einen Lage in die andere überführen kann, so ist der Winkel dieser Drehung die Ergänzung zu 180° des einen der beiden gesuchten Winkel. Sind die Flächen der Krystallplatte nicht genau parallel, so findet man bei der Aufsuchung des bezeichneten Spiegelbildes zwei Spiegelbilder; diese sind von gleicher Deutlichkeit, wenn die Politur der beiden Flächen eine vollkommne ist; um entscheiden zu können, welches von ihnen der vorderen und welches der hinteren Fläche angehört, mufs man dann beachten, in welcher Richtung die Schnittpunkte der beiden Fadenkreuze, die vor dem Einsetzen der Krystallplatte einander deckten, durch diese von einander geschieden sind. Bei der Aragonitplatte, an welcher ich die Messungen angestellt habe, die ich hier mittheilen will, ist die Politur der Flächen nicht eine vollkommne; hier erkennt man das der vorderen Fläche angehörige Spiegelbild unmittelbar an der gröfseren Deutlichkeit.

Zur Ausführung der beschriebenen Messungen genügt bei den mittleren Theilen des Spectrums das Licht von einem mäfsig hellen Theile des Himmels, bei den äufseren ist aber directes Sonnenlicht unerläfslich, und auch dieses reicht nicht aus bei der Linie *H*. Um auch hier die nöthige Lichtstärke zu erhalten, mufste ich die Sonnenstrahlen durch eine Sammellinse concentriren, bevor sie auf den Spalt fielen. Bei beiden Enden des Spectrums liefs ich mit Vortheil das Licht, bevor es zum Auge kam, durch ein blaues Glas gehen, das die Strahlen mittlerer Brechbarkeit im hohem Grade schwächte.

Hat man für eine Fraunhofer'sche Linie die Winkel gemessen, die die scheinbaren optischen Axen mit einander und mit der Normale der Krystallfläche bilden, so findet man auf bekannte Weise den Winkel der wahren optischen Axen für dieselbe Linie. Man denke sich aus dem Mittelpunkte einer Kugel Linien gezogen parallel der Normale

der Krystallfläche, den beiden scheinbaren Axen, den beiden wahren Axen und der Mittellinie der letzteren; man bezeichne die Durchschnittspunkte der Kugel mit diesen Linien der Reihe nach durch N, S, S', W, W', M und verbinde diese Punkte durch gröfste Kreise, wie es in beistehender Figur dargestellt ist; den Winkel WNW' nenne man C und die Bögen NW, NW', NS, NS', MW, SS' der Reihe nach a, a', x, x', c, z; dann ist:



$$\cos 2c = \cos a \cos a' + \sin a \sin a' \cos C$$

und

$$\cos z = \cos x \cos x' + \sin x \sin x' \cos C$$

Bedeutet n den mittleren Brechungscoëfficienten des Krystalls, so ist weiter:

$$\left.\begin{array}{l} \sin x = n \sin a \\ \sin x' = n \sin a' \end{array}\right\} (1)$$

Hieraus folgt:

$$\cos 2c = \frac{\cos z}{n^2} + \cos a \cos a' - \frac{\cos x \cos x'}{n^2} \quad (2).$$

Hat man z, x und x' gemessen und kennt man n, so findet man aus den Gleichungen (1) und (2) ohne Schwierigkeit $2c$.

Man weifs, dafs beim Aragonit die optischen Axen für die verschiedenen Farben dieselbe Ebene und dieselbe Mittellinie haben; benutzt man diesen Umstand, so kann man für jede Fraunhofer'sche Linie $2c$ aus z und n berechnen, wenn man nur für *eine* aufser z auch x und x' gemessen hat. Bezeichnet man den Bogen MN durch b und den Winkel WMN durch A, so hat man:

$$\left.\begin{array}{l} \cos a = \cos b \cos c + \sin b \sin c \cos A \\ \cos a' = \cos b \cos c - \sin b \sin c \cos A \end{array}\right\} (3)$$

oder

$$\left.\begin{aligned}\cos b &= \frac{1}{\cos c}\cos\frac{a'+a}{2}\cos\frac{a'-a}{2}\\ \sin b\cos A &= \frac{1}{\sin c}\sin\frac{a'+a}{2}\sin\frac{a'-a}{2}\end{aligned}\right\}\ (4).$$

Berechnet man aus den Gleichungen (4) für diejenige Linie, für die z, x und x' gemessen sind, b und A', so kann man, da diese beiden Winkel für alle Farben dieselben sind, aus den Gleichungen (1), (2) und (3) für die Linien, für die nur z gemessen und n bekannt ist, $2c$ ermitteln. Eliminirt man aus den 5 Gleichungen (1), (2) und (3) die 4 Gröfsen a, a', x, x', so erhält man eine quadratische Gleichung für $\cos c$; da diese aber eine ziemlich verwickelte Gestalt hat, so findet man den Werth von c leichter, als durch ihre directe Auflösung, indem man in die Gleichungen (3) einen Näherungswerth für c setzt, mit Hülfe der Werthe von a und a', die man dann erhält, aus (1) und (2) einen genaueren Werth von c berechnet und dieses Verfahren wiederholt.

Bei einer Aragonitplatte von etwa 7mm Dicke fand ich an der einen Fläche die folgenden Winkel der scheinbaren optischen Axen für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien:

B.	30° 35′ 50″	*E.*	31° 6′ 50″
C.	30° 40′ 10″	*F.*	31° 21′ 0″
D.	30° 51′ 40″	*G.*	31° 46′ 20″
	H.	32° 9′ 30″.	

Für die Linie *D* ergab sich dabei:

$$x = 11^\circ\, 57' \quad x' = 18^\circ\, 56';$$

die Temperatur war ungefähr 25° C. In Beziehung auf diese Angaben ist noch zu erwähnen, dafs der bei *H* aufgeführte Winkel nicht das unmittelbare Resultat einer Messung ist; da der Verticalfaden des Fadenkreuzes vor der Linie *H* nicht deutlich genug zu sehen war; so wurde derselbe einmal in die Mitte zwischen die Linien *H* und *k* (nach der Bezeichnung von Baden Powell) gestellt, dann auf die andere Seite in gleiche Entfernung von *H* gebracht, jedesmal der Winkel der scheinbaren optischen Axen ge-

messen und das Mittel aus den beiden so erhaltenen Werthen genommen. Die folgende Tabelle enthält in der mit *n* überschriebenen Columne die von Rudberg bestimmten mittleren Brechungscoëfficienten des Aragonits, unter *K* die mit Hülfe dieser aus meinen Messungen abgeleiteten Winkel der wahren optischen Axen, unter *H* die von Hrn. Heusser in der oben citirten Abhandlung gefundenen, unter *R* die aus Rudberg's Messungen der drei Brechungscoëfficienten berechneten [1]) Werthe derselben Winkel:

	n	*K*	*H*	*R*
B.	1,67631	18° 5′ 23″		17° 58′
C.	1,67779	18 6 55	18° 10′	17 48
D.	1,68157	18 11 7	18 12	17 50
E.	1,68634	18 16 45	18 18	18 3
F.	1,69053	18 22 14		18 9
G.	1,69836	18 31 30	18 24	18 17
H.	1,70509	18 40 20		18 26

Zur Controle habe ich auch an der zweiten Fläche derselben Platte Messungen angestellt, hier fand ich für die Linie *D*

$$x = 10^\circ\, 54' \quad x' = 20^\circ\, 15'$$

und für die Winkel der scheinbaren und der wahren optischen Axen ergaben sich folgende Werthe:

B.	30° 37′ 40″	18° 5′ 22″
C.	30 42 30	18 7 11
D.	30 54 20	18 11 12
E.	31 9 30	18 16 56
F.	31 23 0	18 22 10
G.	31 48 50	18 31 48
H.	32 14 0	18 41 45.

Die Temperatur war bei allen diesen Beobachtungen mit Ausnahme der auf die Linie *H* bezüglichen nahe dieselbe, wie bei den vorher erwähnten; bei der letzten Beobachtung dagegen war die Temperatur nur die von etwa 17° C. und dieser Umstand erklärt den vergleichungsweise grofsen Unterschied von 1′ 25″ zwischen den beiden hier

1) Beer, Einleitung in die höhere Optik, S. 380.

gefundenen Werthen des Winkels der optischen Axen für die Linie *H*; ich habe mich überzeugt, daſs ein ähnlicher Temperaturunterschied bei den anderen Fraunhofer'schen Linien eine ähnliche Aenderung in dem Winkel der optischen Axen hervorbringt.

Heidelberg, im September 1859.

IV. *Ueber die Härte der Metalle und Legirungen; von F. Crace Calvert und Richard Johnson.*

(*Mem. of the Literary and Philosoph. Soc. at Manchester Vol. XV.* 1857 — 1858.)

Das bisher angewandte Verfahren zur Bestimmung des vergleichenden Härtegrades von Körpern besteht darin, daſs man einen derselben gegen einen anderen reibt, und denjenigen welcher den anderen schneidet oder ritzt als den härteren von beiden ansieht [1]). So fand man z. B. die Reihe:

Diamant	Eisen
Topas	Kupfer
Quarz	Zinn
Stahl	Blei.

Diese Methode ist nicht allein sehr ungenügend in ihren Resultaten, sondern auch unbrauchbar, um die Härtegrade verschiedener Metalle und ihrer Legirungen mit Genauigkeit zu bestimmen. Wir haben es daher für nützlich und interessant gehalten, ein Verfahren anzuwenden, welches uns befähigte, die verhältniſsmäſsigen Härtegrade verschiedener Metalle und ihrer Legirungen in Zahlen auszudrücken.

Zur Ausführung dieser Ansichten haben wir den folgenden Apparat und das folgende Verfahren ersonnen. Der

1) Indeſs ist dieses Verfahren auch so verfeinert worden, daſs es zu Messungen geschickt wird; siehe R. Franz in d. Ann. Bd. LXXX, S. 37. *P.*

Apparat beruht auf dem Princip des Hebels, jedoch mit der wichtigen Abänderung, dafs das Metallstück, mit welchem man experimentirt, dem Druck des angewandten Gewichts entzogen werden kann, ohne letzteres von dem längeren Hebelarm fortzunehmen. Der Apparat (Fig. 20 u. 21 Taf. IV Bd. 107) besteht aus einem Hebel *H*, einem Gegengewichte *B*, und einer Scheibe *C*, auf welche nach und nach die Gewichte gelegt werden. Die Stütze *L* lastet auf einem quadratischen Eisenstab *A*, welcher durch die Arme *E*, *E* geht. Der Stab *A* ist bei *a* graduirt und hat an seinem Ende einen Stahlkegel von 7 Millim. oder 0,275 Zoll Länge, 5 Millim. oder 0,197 Zoll Breite an der Basis und 1,25 Millim. oder 0,049 Zoll Breite an der Spitze, welche auf das zu untersuchende auf dem soliden Eisenblock ruhende Metallstück *Z* drückt. Die Stütze *W* wird gehoben oder gesenkt durch die Schraube *M*, und wenn diese also gedreht wird, wird das ganze Gewicht an dem Hebel durch die Stütze *I* und die Schraube *M* getragen. Sobald es nöthig ist, kann man, durch Drehen der Schraube, dafs Gewicht an dem Hebel wieder auf den Stab wirken lassen und somit experimentiren.

Wenn wir den Härtegrad einer Substanz bestimmen wollen, legen wir dieselbe auf den Block *G*, lassen die Spitze *F* auf sie drücken, notiren genau die Marke bei *a* an dem Stabe, und vergröfsern das Gewicht *C* am Ende des Hebels allmählich so, dafs die Spitze *F* während einer halben Stunde 3,5 Millim. oder 0,128 Zoll eindringt; dann wird das Gewicht abgelesen. Nie wurde ein Resultat eher gutgeheifsen, als bis wenigstens zwei Versuche gemacht waren, welche bis auf einen Unterschied von nur wenig Pfunden mit einander stimmten. Die folgende Tafel giebt den relativen Härtegrad einiger der gewöhnlicheren Metalle. Wir beschränkten unsere Versuche besonders auf diese Klasse, indem wir wünschten, die Resultate möchten von practischem Nutzen seyn für Ingenieure und Andere, die Metalle anzuwenden haben und oft die relative Härte von Metallen und Legirungen zu kennen bedürfen.

	Gewicht angewandt	Gewicht berechnet, Roheisen = 1000
	Pfund	Pfund
Staffordshire, Roheisen, kalt geblasen, Graues No. 3	4800	1000
Stahl	4600?	958?
Stabeisen [1])	4550	948
Platin	1800	375
Kupfer, reines	1445	301
Aluminium	1300	271
Silber, reines	1000	208
Zink, do.	880	183
Gold, do.	800	167
Kadmium, do.	520	108
Wismuth, do.	250	52
Zinn, do.	130	27
Blei, do.	75	16

Diese Tafel zeigte eine sonderbare Thatsache, nämlich dafs das Roheisen härter ist als alle andern Metalle; und obgleich wir Legirungen finden, die einen aufserordentlichen Härtegrad besitzen, so kommt doch keine dem Roheisen gleich.

Die erste Reihe von Legirungen, die wir geben wollen, ist die von Kupfer und Zink.

Legirungen: Formel	Bestandtheile in 100: Kupfer	Bestandtheile in 100: Zink	Gewicht in Pfunden: angewandt	reducirt, Roheisen = 1000	berechnet, [2]) Roheisen = 1000
$ZnCu_5$	82,95	17,05	2050	427,08	280,83
$ZnCu_4$	79,56	20,44	2250	468,75	276,82
$ZnCu_3$	74,48	25,52	2250	468,75	276,04
$ZnCu_2$	66,06	33,94	2270	472,92	261,04
$ZnCu$	49,32	50,68	2900	604,17	243,33
$CuZn_2$	32,74	67,26	Zerbrach bei 1500 Pfd. ohne dafs die Spitze eindrang		
$CuZn_3$	24,64	75,36	Zerbrach bei 1500 Pfd. als die Spitze ¼ Millm. eingedrungen war		
$CuZn_4$	19,57	80,43	Zerbrach bei 2000 Pfd. als die Spitze etwas tiefer eingedrungen war		
$CuZn_5$	16,30	83,70	Bei 1500 Pfd. drang die Spitze 2 Mm. ein, zerbrach bei 2000 Pfd.		

1) Diefs Stabeisen (*wrought iron*) war aus dem oben erwähnten Roheisen gemacht.

2) Um die Härte einer Legirung zu berechnen, multiplicirten wir die procentische Menge eines jeden Metalls mit der relativen Härte desselben, addirten die beiden Producte und dividirten durch 100. Der Quotient ist die theoretische Härte.

Diese Resultate zeigen, dafs alle Legirungen, welche einen Ueberschufs von Kupfer enthalten, härter sind als die sie zusammensetzenden Metalle, und, was nicht minder interessant ist, dafs der erhöhte Härtegrad vom Zink herrührt, dem weicheren der beiden Metalle in diesen Legirungen. Die Menge dieses Metalls darf jedoch nicht 50 Proc. übersteigen, sonst wird die Legirung so spröde, dafs sie zerbricht, so wie die Stahlspitze eindringt. Wir glauben, dafs einige der einen Ueberschufs von Zink enthaltenden Legirungen, welche wegen ihres weifsen Aussehens nicht in den Handel kommen, die Beachtung der Ingenieure verdienen. In dieser Reihe findet sich eine Legirung, auf welche wir speciell die Aufmerksamkeit zu lenken wünschen, nämlich die Cu Zn, bestehend in 100 Theilen aus

Kupfer	49,32
Zink	50,68

Obgleich diese Legirung etwa 20 Proc. Zink mehr enthält als irgend ein käufliches Messing, so ist sie doch, sorgfältig bereitet, reicher an Farhe als dieses. Der einzige angebbare Grund, weshalb sie nicht in den Handel gebracht wird, ist der, dafs wenn der Zinkgehalt 33 Proc. übersteigt, das erzeugte Messing so weifs wird, dafs der Fabrikant es nicht für rathsam hielt, diefs Verhältnifs zu überschreiten. Hätte man aber die Menge genau bis 50,68 Proc. vermehrt und die Metalle wohl vermischt, so würde man eine Legirung bekommen haben, so reich an Farbe, wie wenn sie 90 Proc. Kupfer enthielte, und von einer Härte, drei Mal so grofs als die durch Rechnung gegebene. Um die Ingenieure in Stand zu setzen, den Werth dieser wohlfeilen Legirung zu beurtheilen, geben wir den Härtegrad verschiedener käuflicher Messingarten:

Messingarten	Bestandtheile Kupfer	Zinn [1])	Zink	Gewicht angewandt	Roheisen = 1000 reducirt	berechnet
				Pfund		
»Large Bearing«	82,05	12,82	5,13	2700	562	259
»Meed plugs«	80	10	10	3600	750	262
»Yellow Brass«	64		36	2500	520	258
»Pumps and pipes«	80	5,0	7,5 [2])	1650	343	257

Die Legirung Cu Zn besitzt noch eine andere merkwürdige Eigenschaft, nämlich die Leichtigkeit in äufserst biegsamen Prismen von der Länge eines halben Zolls zu krystallisiren. Unzweifelhaft ist diese Legirung eine bestimmte chemische Verbindung und kein Metallgemenge wofür im Allgemeinen die Legirungen zu halten sind. Unsere der Königl. Gesellschaft neuerlich übergebenen Untersuchungen über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Legirungen lassen keinen Zweifel, dafs manche Legirungen chemische Verbindungen sind.

Bronze-Arten.

Formel	Bestandtheile in 100 Kupfer	Zinn	Gewicht angewandt	Roheisen = 1000 Reducirt	Berechnet
			Pfund		
$Cu\,Sn_5$	9,73	90,27	400	83,33	51,67
$Cu\,Sn_4$	11,86	88,14	460	95,81	59,56
$Cu\,Sn_3$	15,21	84,79	500	104,17	68,75
$Cu\,Sn_2$	21,21	78,79	650	135,42	84,79
$Cu\,Sn$	34,98	65,02	Bei 700 Pfd. drang die Spitze 0,5mm ein und die Legirung zerbrach		
$Sn\,Cu_2$	48,17	51,83	Bei 800 Pfd. zerbrach die Legirung, ohne dafs die Spitze eindrang		
$Sn\,Cu_3$	61,79	38,21	Bei 800 Pfd. zerbrach die Legirung (blaue Legirung) in kleine Stücke		
$Sn\,Cu_4$	68,27	31,73	Bei 1300 Pfd. theilte sich die Legirung in zwei Stücke, ohne dafs die Spitze 1mm eindrang		
$Sn\,Cu_5$	72,90	27,10	Ebenso		
$Sn\,Cu_{10}$	84,32	15,68	4400	916,66	257,08
$Sn\,Cu_{15}$	88,97	11,03	3710	772,92	270,83
$Sn\,Cu_{20}$	91,49	8,51	3070	639,58	277,70
$Sn\,Cu_{25}$	93,17	6,83	2890	602,08	279,16

1) Alle diese Legirungen enthalten Zinn.

2) Diese auch noch 7,5 Blei.

Die mit dieser Reihe von Legirungen erhaltenen Resultate führen zu verschiedenen bemerkenswerthen Folgerungen. Erstens die hervortretende Weiche aller der Legirungen, welche einen Ueberschufs von Zinn enthalten; zweitens die aufserordentliche Thatsache, dafs eine vermehrte Menge eines so geschmeidigen Metalls wie Kupfer die Legirung plötzlich so spröde macht. Denn die Legirung

$CuSn_2$ oder { Kupfer 21,21 / Zinn 78,79 } ist nicht spröde

während

$CuSn$ oder { Kupfer 34,98 / Zinn 65,02 } spröde ist.

Der Zusatz von 14 Proc. Kupfer macht also die Bronze zu einer spröden Legirung. Diese sonderbare Thatsache beobachtet man bei allen Legirungen mit einem Ueberschufs von Kupfer: $SnCu_2$, $SnCu_3$, $SnCu_4$, $SnCu_5$, bis wir zu einer mit grofsem Ueberschufs an Kupfer, nämlich $SnCu_{10}$, bestehend aus Kupfer 84,68 und Zinn 15,32 gelangen, wobei die Sprödigkeit aufhört; allein seltsamerweise ist dessenungeachtet diese Legirung, welche vier Fünftel ihres Gewichts an Kupfer enthält, beinahe ebenso hart als Eisen. Dieser merkwürdige Einflufs des Kupfers in den Bronze-Arten ist auch sichtbar in den Verbindungen:

SnC_{15}	enthaltend	88,97	Kupfer
SnC_{20}	»	91,49	»
SnC_{25}	»	93,17	»

Das Kupfer erlangt beim Legiren mit Zinn oder Zink einen so erhöhten Grad von Härte, dafs wir es für interessant hielten zu ermitteln, ob Legirungen aus diesen beiden letzteren Metallen ebenfalls einen höheren Härtegrad besitzen, als ihnen die Theorie nachweist. Wir bereiteten demnach eine Reihe solcher Legirungen in aequivalenten Verhältnissen, und gelangten damit zu folgenden Resultaten:

Formel	Bestandtheile in 100		Gewicht angewandt	Roheisen = 1000	
	Zink	Zinn		Reducirt	Berechnet
			Pfund		
$Zn\,Sn_2$	21,65	78,35	300	64,50	60,83
$Zn\,Sn$	35,60	64,40	330	68,75	82,70
$Sn\,Zn_2$	52,51	47,49	400	83,33	110,00
$Sn\,Zn_3$	62,43	37,57	450	93,70	124,58
$Sn\,Zn_4$	68,86	31,14	505	105,20	131,22
$Sn\,Zn_6$	73,43	26,57	600	125,00	142,08
$Sn\,Zn_{10}$	84,68	15,32	580	120,83	158,33

Diese Resultate zeigen, dafs diese Metalle keine Wirkung auf einander ausüben, da die Zahlen, welche die Härtegrade ihrer Legirungen ausdrücken, schwächer sind als die von der Theorie verlangten. Unsere Untersuchungen über die Wärme-Leitungsfähigkeit der obigen drei Reihen von Legirungen werfen, glauben wir, einiges Licht auf die grofse Verschiedenheit, welche die Bronce-Legirungen gegen die von Zinn und Zink darbieten; denn, wie oben gesagt, leiten die letzteren die Wärme wie es ein Metallgemisch thun würde, und nicht wie die erstere Reihe, welche die Wärme leitet wie eine chemische Verbindung.

Wir schliefsen, indem wir die Härtegrade zweier anderer Reihen von Legirungen geben, nämlich die aus Blei und Antimon und die aus Blei und Zinn bestehenden. Beim Blei-Zinn finden wir, dafs das Zinn auch die Härte vom Blei vergröfsert, aber nicht in demselben Grade wie die vom Kupfer.

Blei und Antimon.

Formel	Bestandtheile in 100		Gewicht angewandt	
	Blei	Antimon		
			Pfund	
$Pb\,Sb_5$	24,31	75,69		Drang ein $2^{mm},5$ bei 800 Pfund; zerbrach dann
$Pb\,Sb_4$	28,64	71,36		Drang ein $2^{mm},7$ bei 800 Pf.; zerbrach b. 900 Pf.
$Pb\,Sb_3$	34,86	65,14	875	
$Pb\,Sb_2$	44,53	55,47		Drang ein $2^{mm},5$ bei 500 Pf.; zerbrach b. 600 Pf.
$Pb\,Sb$	61,61	38,39	500	
$Sb\,Pb_2$	76,32	23,68	385	
$Sb\,Pb_3$	82,80	17,20	310	
$Sb\,Pb_4$	86,52	13,48	300	
$Sb\,Pb_6$	88,92	11,08	295	

Blei und Zinn.

Formel	Bestandtheile in 100		Gewicht angewandt	Roheisen = 1000	
	Blei	Zinn		Reducirt	Berechnet
			Pfund		
$PbSn_5$	26,03	73,97	200	41,67	23,96
$PbSn_4$	30,57	69,43	105	40,62	23,58
$PbSn_3$	36,99	63,01	160	32,33	22,83
$PbSn_2$	46,82	53,18	125	26,04	20,09
$PbSn$	63,78	36,22	100	20,83	19,77
$SnPb_2$	77,89	22,11	125	26,04	18,12
$SnPb_3$	84,09	15,91	135	28,12	17,23
$SnPb_4$	87,57	12,43	125	26,04	17,08
$SnPb_5$	89,80	10,20	110	22,92	16,77

V. *Ueber die Reflexion des polarisirten Lichts an der Oberfläche unkrystallisirter durchsichtiger Körper; von August Kurz in München.*

(Seitdem Prof. d. Physik u Mathematik an d. Cantonsschule in Schwyz.)

Bekanntlich hat Jamin die Aufgabe in ihrem ganzen Umfange zur seinigen gemacht, die Modification zu untersuchen, welche die Reflexion dem polarisirten Lichte ertheilt, sowie insbesondere durch seine Versuche die Cauchy'schen Reflexionsformeln zu prüfen. Der geschickte Physiker ward hiefür mit sehr schönen und wichtigen Resultaten belohnt. Gleichwohl scheint dieses Feld seit nun fast zehn Jahren der Brache anheimgefallen; wenigstens fand ich Nichts von späteren Untersuchungen, welche man den früheren anreihen, mit ihnen vergleichen könnte, wie ich es bei der Lectüre der Jamin'schen Abhandlungen gewünscht hätte.

Ich habe nun selbst den mir durch die Güte des Hrn. Prof. W. Eisenlohr in Karlsruhe zu Gebote gestellten Jamin'schen Apparat bei meinem jüngsten Aufenthalt dortselbst zu solchen Versuchen benutzt, welche mir theils den Inhalt der Jamin'schen Abhandlungen bestätigten, theils

mich zu Bemerkungen veranlafsten, die ich jetzt mittheilen werde.

»Meine zahlreichen Untersuchungen, — sagt Jamin unter Anderem[1]), — der verschiedensten Substanzen von den verschiedensten Brechungsverhältnissen ermächtigen mich zu folgendem allgemeinem Ausdrucke ihrer Wirkung auf das Licht. Wenn man sich die Körper geordnet denkt nach den abnehmenden Werthen des Brechungsindex, so stehen obenan die Metalle, bei welchen die Polarisation des reflectirten Strahles elliptisch ist von der normalen- bis zur streifenden Incidenz, d. h. die Wegdifferenz beständig wächst von $\frac{\lambda}{2}$ bis λ zwischen diesen beiden Gränzen[2]). An die durchsichtigen Substanzen kommend, findet man die Wegdifferenz noch continuirlich variirend von $\frac{\lambda}{2}$ bis λ zwischen zwei Gränzen, deren eine kleiner, die andere gröfser als die Hauptincidenz ist, dafs sie aber für alle niederen und höheren Incidenzen constant und gleich $\frac{\lambda}{2}$ oder λ bleibt. In dem Maafse als der Brechungsindex abnimmt, nähern sich diese Gränzen im Allgemeinen, unterscheiden sich immer weniger von einander und fallen endlich mit einander und mit der Hauptincidenz zusammen. Dieser Fall trifft bei einem Werthe des Brechungsindex von ungefähr 1,46 zu. Alsdann tritt die Aenderung der Phase von $\frac{\lambda}{2}$ bis λ plötzlich (*brusquement*) ein u. s. w.« (p. 282).

1) *Mémoire sur la réflexion à la surface des corps tranparents. Ann. de chim. Ser. III, T.* 29, *p.* 263. (Auch Ann. Ergzsbd. III, S. 232. *P*).

Zusatz. So oft ich im Folgenden eine Seitenzahl citire, ist diese Abhandlung in diesem Bande gemeint.

2) Die Jamin'sche Begründung, dafs die in und senkrecht zur Reflexionsebene polarisirten Componenten bei der Normalincidenz einen Wegunterschied von $\frac{\lambda}{2}$, bei der streifenden Incidenz einen solchen von λ besitzen, entbehrt für mich noch der Ueberzeugungskraft. Ich habe jedoch im Weitern diese Annahme beibehalten, um der Vergleichung mit den Jamin'schen Tabellen willen, und weil sie in der Qualität der Versuche und ihrer Resultate nichts ändert.

So hat denn Jamin gemäfs seiner Tabelle (p. 292 u. f.) die elliptische Polarisation bei der durchsichtigen Blende ($n = 2,371$) beobachtet innerhalb der Incidenzen 60° und 76°, für welche beziehungsweise die beobachteten Phasenunterschiede angegeben sind: 1,068 und 1,955, in $\frac{\lambda}{2}$ als Einheit ausgedrückt, ähnlich bei Diamant; bei Flintglas ($n = 1,714$) innerhalb 53° und 65° 15′ mit den bezüglichen Phasenunterschieden 1,026 und 1,959, und zwischen noch engeren Gränzen bei Glas von $n = 1,487$ und bei Fluorin von $n = 1,441$; nur die Beobachtungen am Realgar ($n = 2,454$) schliefsen die Incidenzen von 30° bis 85° mit den Phasenunterschieden 1,018 und 1,979 in sich.

Dafs diese äufsersten Incidenzen in den Jamin'schen Tabellen noch nicht die Gränzen der elliptischen Polarisation, sind, von welchen Jamin in der oben angezogenen Stelle spricht, ersieht man sogleich aus dem durchschnittlich etwa 0,03 betragenden Abstande der betreffenden Gangunterschiede von 1 und 2, welches $\left(\frac{\lambda}{2} = 1\right)$ die jenen Gränzen zukommenden Gangunterschiede seyn müssen. Diese Gränzen werden also noch weiter von der Hauptincidenz entfernt liegen, und diefs um so mehr, je geringer die Aenderungen der Gangunterschiede mit den Aenderungen der Incidenzen ausfallen. Nun haben aber wirklich sowohl Theorie als Erfahrung gelehrt, dafs diefs Letztere um so mehr zutrifft, je weiter man sich von der Hauptincidenz entfernt (siehe die Jamin'schen Tabellen).

Auch die Gränzen der, nach dem dermaligen Zustande der Beobachtungs-Mittel, merklichen elliptischen Polarisation werden noch viel weiter hinausrücken, wenn man noch geringere Aenderungen des Gangunterschieds als 0,03 zu erkennen vermag; man wird z. B. bei richtiger Ablesung noch bis auf 0,01 noch drei Stationen für die Beobachtung gewonnen haben. Freilich leistet das Auge nicht das Erwünschte in der unmittelbaren Beurtheilung dessen, wenn ein schwarzer Streif auf hellem Grunde, von welchem er

nicht scharf abgehoben, sondern in welchen er wenn auch rasch verläuft, genau in der Mitte zwischen zwei parallelen Fäden sich befindet; und man mufs da noch weit zurückbleiben hinter der Theilung auf $\frac{1}{1540}$ des von Jamin, und auf $\frac{1}{800}$ des von mir benutzten Compensators. Aber die Genauigkeit von 0,01 mag wohl nicht zu hoch angegeben seyn, dafs sie sich nicht bei günstigen Umständen erreichen liefse. In der That scheinen diefs sowohl die Jamin'schen Tabellen zu bekunden, die noch Unterschiede von 0,007 enthalten, als auch meine Beobachtungen.

Das bisher Besprochene kann also nicht den Anschein enthalten, als wäre ich im Stande gewesen, die Genauigkeit der Beobachtungsmethode über diejenige zu erhöhen, welche sich bei der Vergleichung der von Jamin beobachteten und von ihm nach Cauchy's Formeln berechneten Zahlenwerthe (diese Formeln, zu deren Verification die Tabellen bestimmt sind, als strenge richtig angenommen) herausstellt. Im Gegentheile werde ich nun, da ich auf meine Versuche etwas einzugehen mir erlaube, Nichts zurückhalten, was ich Mangelhaftes an ihnen bemerken konnte.

Ich machte Reflexionsversuche an verschiedenen Substanzen mit sehr vollkommen spiegelnden Flächen, welche dem Instrumente [1]) beigegeben waren, als an Metallen und an Kron- und Flintglas. Sämmtliche Versuche wurden mit Sonnenlicht und zwar mit homogenem (rothem) angestellt, welches vom Heliostaten durch eine kreisrunde Oeffnung von nahe 6^{mm} Durchmesser hindurch horizontal ins dunkle Zimmer geleitet wurde und in einem Abstande von etwa 2^{m} auf den einen Nicol des Instruments fiel. Drei Stellschrauben gestatteten die Horizontalstellung des Instruments, soweit es eine kleine Libelle anzeigte, die auf die Alhidade aufgesetzt werden mufste.

Jeder der beiden Nicole ist in Verbindung mit einer Alhidade in einem Verticalkreise drehbar, an welchem die Polarisationsazimute abzulesen sind, vorausgesetzt, dafs deren

1) Das Instrument des Karlsruher physikalischen Cabinets ist von Dubosq in Paris gefertigt.

unveränderte Stellung gegen die Alhidade bekannt ist. Zu dem Ende stellte ich vorerst das Polarisationsazimut des einen Nicols auf den Nullpunkt seines Verticalkreises mittelst Tageslichts, das von einer Glasplatte nahe unter dem Polarisationswinkel reflectirt worden war, so gut wie möglich ein; μ heifse der dabei begangene Fehler. Dieselbe Stellung ertheilte ich hierauf dem Polarisationsazimut des andern Nicols gegen seinen Verticalkreis, aber diesem schon mit Hülfe des vorigen Nicols und unter Anwendung von Sonnenlicht; da dieses eine sehr genaue Senkrechtstellung der Polarisationsazimute der beiden Nicole zuliefs, so konnte ich die Stellungen beider gegen ihre Alhidaden mit demselben Fehler μ behaftet ansehen. Diesen Fehler endlich habe ich bei den eigentlichen Versuchen corrigirt auf eine Weise, zu der man durch folgende Erwägungen geführt wird.

Da das Amplitudenverhältnifs der beiden Componenten des reflectirten Strahles durch die Gleichung

$$\frac{J}{I} = \frac{\tang \alpha}{\tang \beta} = \operatorname{tg} \omega = k \quad (1)$$

bestimmt ist (s. p. 284), wenn α das Polarisationsazimut des einfallenden und β das des reflectirten Strahles, nachdem dieser durch den Compensator auf geradlinige Polarisation zurückgeführt, ist, und da dieses Verhältnifs für jede besondere Incidenz constant seyn soll, wie immer auch α variire, so ist leicht zu sehen, wie man, sucessive dem α in der Nähe von 0 liegende Werthe ertheilend, auf die Stellung des zweiten Nicols, den man ja auf völligste Dunkelheit einstellt, gerathen mufs, wo seine Alhidade von der Alhidade des ersten Nicols genau um 90° absteht; denn vorausgesetzt, dafs man mit der Alhidade des zweiten Nicols stets auf der als positiv angenommenen Seite der Azimute bleibe, werden negative α jenen Angularabstand gröfser, positive kleiner als 90° machen müssen. Von selbst empfiehlt sich deshalb auch die Interpolationsmethode als eine bequemere, ja sogar genauere, die überdiefs noch in kürzerer Zeit zum Ziele führt. Auf diese Weise bestimmte sich

der obige Fehler μ zu 21' als Mittelwerth von achtzehn Interpolationswerthen.

An die Betrachtung der Gleichung (1) möge gleich angeknüpft werden, daſs ich bei allen Incidenzen das Verhältniſs k oder den Winkel ω als Mittel aus sechs Beobachtungen bestimmte unter den uncorrigirten Werthen 2, 3, 4, 5, 6, 7 von α. Ueberhaupt beobachtete ich alle Vorschriften, die Jamin zur Anstellung genauer Versuche angegeben hat.

Zur Einsicht der Uebereinstimmung meiner Versuchsergebnisse mit den Resultaten der Cauchy'schen Formeln, welcher Zweck sich meinen Untersuchungen natürlich beigesellen muſste, waren viele Rechnungen zu machen, die ihrerseits die Kenntniſs von vier Constanten für jede besondere reflectirende Substanz erheischten, d. i. der Hauptincidenz i_0, des Amplitudenverhältnisses k_0 unter dieser Incidenz, des Brechungsexponenten n und des Ellipticitätscoëfficienten ε. Mittelst der Kenntniſs der beiden ersteren aus der Beobachtung lassen sich die beiden letzteren aus den Cauchy'schen Formeln berechnen (s. p. 290). So fand ich beispielsweise für mein Flintglas die Mittelwerthe $i_0 = 57^\circ\, 55'$ und $k_0 = 0{,}03431$ und durch Rechnung $n = 1{,}5963$ und $\varepsilon = 0{,}0365$. Der i_0 entsprechende Brechungs-Winkel r_0 fand sich gleich $32^\circ\, 3',5$, also nur um $1',5$ verschieden von $90^\circ - i_0$. Daſs dieser Unterschied der Hauptincidenz vom Polarisationswinkel im Brewster'schen Sinne, welcher gemäſs den Cauchy'schen Reflexionsformeln bestehen muſs, sich so klein zeigte [1]), dürfte mich in dem Vorsatze bestärken, die Rechnungen durchzuführen, deren Resultate ich nun in folgender Tabelle vor Augen stelle:

1) p. 289. »Die directe Messung der Differenz dieser beiden Winkel gäbe für sich allein ein entscheidendes Beweismittel für die Theorie ab; aber leider entgeht diese Differenz, welche in den gewöhnlichsten Fällen die Zahl von einigen Sekunden nicht überschreitet, und welche kaum 18' erreicht beim Realgar, unserer Messung.«

Flintglas, $n = 1{,}5963$, $\varepsilon = 0{,}0365$.

	Incidenz	$\omega = \text{arc tang} \frac{J}{I}$ beobachtet	berechnet nach Fresnel	berechnet nach Cauchy	Gangunterschied beobachtet	berechnet nach Cauchy	berechnet nach Green	A
I	30°	34° 3'	34° 13'	34° 14'		1,0077	1,0130	34° 13'
	32	33 35	32 36	32 37		1,0091	1,0145	32 36
	34	29 44	30 51	30 51		1,0106	1,0162	30 50
	36	28 49	29	28 59		1,0125	1,0181	28 58
	38	27	26 55	26 56		1,0147	1,0202	26 54
	40	24 51	24 44	24 45	1,031	1,0173	1,0228	24 43
	42	22 16	22 26	22 27	1,032	1,0205	1,0260	22 24
	44	18 54	19 58	20 1	1,035	1,0245	1,0300	19 57
	46	16 28	17 24	17 28	1,038	1,0293	1,0351	17 23
	48	14 9	14 42	14 47	1,051	1,0370	1,0422	14 41
II 1)	50	11 39	11 54	11 59	1,055	1,0478	1,0528	11 52
	51	9 50	10 28	10 36	1,067	1,0552	1,0601	10 27
	52	8 51	9	9 10	1,073	1,0650	1,0697	8 59
	53	6 56	7 31	7 44	1,091	1,0784	1,0830	7 31
	54	5 49	6 1	6 18	1,108	1,0981	1,1025	6 1
	55	4 21	4 31	4 53	1,151	1,1293	1,1332	4 30
	55 30'	3 38	3 45	4 12	1,181	1,1531	1,1568	3 44
	56	3 2	2 59	3 33	1,219	1,1854	1,1886	2 58
2)	56 30	2 54	2 12	2 56	1,273	1,2330	1,2356	2 11
	57	2 13	1 26	2 26	1,318	1,3018	1,3033	1 25
	57 30	2 2	— 43	2 5	1,393	1,3925	1,3930	— 42
	58	1 58	— 6	1 58	1.503	1,5291	1,5197	— 7
	58 30	2 10	— 53	2 10	1,603	1,6365	1,6371	— 54
	59	2 34	1 39	2 36	1,732	1,7251	1,7266	1 41
	59 30	3 8	2 26	3 9	1,818	1,7842	1,7867	2 27
3)	60	4 1	3 12	3 47	1,856	1,8249	1,8280	3 14
	61	4 56	4 45	5 11	1,882	1,8752	1,8786	4 49
	62	6 34	6 19	6 38	1,916	1,9041	1,9077	6 22
	63	7 7	7 52	8 8	1,933	1,9224	1,9261	7 52
	64	9 42	9 24	9 38	1,953	1,9353	1,9388	9 28
III	65	9 54	10 57	11 16	1,961	1,9446	1,9481	11 8
	67	12 26	13 59	14 8	1,975	1,9576	1,9607	14 3
	69	15 41	16 58	17 5	1,985	1,9662	1,9693	17 1
	71	18 9	19 49	19 54	1,986	1,9724	1,9752	19 51
	73	21 54	22 46	22 52	1,991	1,9773	1,9799	22 50
	75	23 10	25 35	25 38	1,991	1,9813	1,9835	25 37

Diese Tabelle ist ganz entsprechend der Jamin'schen angelegt, so daſs ich jetzt im Hinweise auf diese den jetzt

folgenden kritischen Bemerkungen nur wenig erläuternde werde hinzuzusetzen haben.

Die zweite Columne wurde aus der Gleichung (1) berechnet, wo α und β beobachtete Gröfsen; die vierte Columne nach der bekannten Formel der Cauchy'schen Reflexionstheorie

$$\frac{J^2}{I^2} = \mathrm{tang}^2\,\omega = \frac{\cos^2(i+r) + \varepsilon^2 \sin^2 i . \sin^2(i+r)}{\cos^2(i-r) + \varepsilon^2 \sin^2 i . \sin^2(i-r)} \quad . \quad . \quad (2)$$

welche für $\varepsilon = 0$ in die Fresnel'sche Formel

$$\mathrm{tang}\,\omega = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

übergeht, nach der die dritte Columne berechnet ist.

Die Vergleichung dieser drei Columnen führt auf folgende Bemerkungen: In der Gruppe II, Abthlg. 2 ist die Uebereinstimmung der beobachteten mit den nach (2) berechneten Werthen eine sehr befriedigende, ja eine überraschende gegenüber den anderen Theilen meiner Tabelle, und auch gegenüber den Jamin'schen Tabellen, in deren keiner die Nachbarschaft der Hauptincidenz in der Weise ausgezeichnet wird. Dafs in dieser Abtheilung die Fresnel'sche Formel (3) ganz unbrauchbare Werthe liefern mufste, liegt in der Natur der Sache.

Dagegen tritt in den Abtheilungen (2) und (3) diese Formel den beobachteten Werthen schon ebenso nah als die Cauchy'sche, fast durchweg eigentlich näher; worauf ich aber noch kein so grofses Gewicht legen möchte, da die beobachteten Werthe gröfstentheils zu niedrig sind gegen die berechneten und unter diesen die nach Fresnel berechneten kleiner ausfallen mufsten als die nach Cauchy berechneten. Uebrigens hält der Grad der Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen dem in Jamin's Tabellen durchweg ausgesprochenen noch so ziemlich das Gleichgewicht, nur dafs in diesen da und dort mehrere fast völlig übereinstimmende Werthe angetroffen werden, wie sie bei mir nur in der zweiten Abtheilung sich finden.

In den Gruppen I und III endlich, in welchen die Formeln (2) und (3) immer näher und näher die gleichen

Werthe liefern mufsten, kommen schon gröfsere Abweichungen vor. Diese verriethen sich schon dadurch, dafs die sechs Werthe von ω (1), aus denen das Mittel zu nehmen war, der durch die Theorie bedingten Gleichheit entgegen, Unterschiede bis zu 1° und $1\frac{1}{7}$° zeigten, während diese in der II. Gruppe, ganz wenige gröfsere Unregelmäfsigkeiten abgerechnet, meist unter 12′ blieben. Ich habe darum auch manche Werthe, aber diefs geschah nur in den Gruppen I und III, bei der Bildung des arithmetischen Mittels ausgeschlossen.

Um diese geringe Uebereinstimmung zu zeigen, dazu konnten die wenigen Incidenzen der Gruppen I und III ausreichend erscheinen, und ich konnte mir die Rechnung von Grad zu Grad der Incidenz bis 20° und 85°, wie weit meine Versuche reichten, ersparen, wenn ich eine Uebereinstimmung für sie nur insofern anspreche, dafs auch die beobachteten Werthe von ω gegen die normale Incidenz und gegen die streifende wachsend gefunden wurden wie die berechneten.

Solche gröfsere Abweichungen finden sich nun nicht in den Jamin'schen Tabellen. In diesen fehlen aber auch überhaupt diese beiden Gruppen I und III; erstreckt sich doch schon meine mittlere Gruppe über den Bereich der Tabellen, die Jamin von Substanzen dieses niedrigeren Brechungsvermögens angelegt hat.

Kürzer kann die Discussion der die Gangunterschiede enthaltenden Columnen ausfallen, da hier von einer Eintheilung in Gruppen nach dem Grade der Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe bei weitem nicht so sehr die Rede seyn kann. In den Gruppen II und III wechseln ununterschieden Abweichungen von 0,01, 0,02, 0,03 [1]) der Werthe der fünften und sechsten Columne (die

1) Man wird diefs nicht im Widerspruche finden mit dem oben über die Genauigkeit bei der Einstellung des Compensators Gesagten, denn dort handelte es sich um die Uebereinstimmung der beobachteten Gangunterschiede unter sich, hier mit den nach Cauchy's Formel berechneten.

unter dem Namen Green's aufgeführte soll später zur Sprache kommen) mit einander ab; die Abweichung 0,04 ist ganz vereinzelt. Gleich grofse Abweichungen enthalten auch die Jamin'schen Tabellen; nur ist auch hier wieder ein gröfserer Grad von Uebereinstimmung dadurch bedingt, dafs an mehreren Stellen die Abweichung erst in der dritten Decimale auftritt.

Wenn ich jedoch die III. Gruppe bis zur Incidenz 85° fortgeführt hätte, so müfste ich auch von ihr sagen, was ich jetzt von der I. Gruppe und namentlich von den Incidenzen 30° bis 40° zu sagen habe. Hier liefsen nämlich grofse Unregelmäfsigkeiten auf bedeutende Mifsstände bei der Beobachtung schliefsen; d. i. ein Auf- und Abschwanken der Gangunterschiede, entgegen dem sehr wahrscheinlichen Gesetze des gleichzeitigen Wachsens und Abnehmens mit den Incidenzen, so dafs ich den erzielten durchschnittlichen Gangunterschied von 1,027 bis 1,030 für die Incidenzen 30° bis 40° nur erzwungen nennen mufste. Aber, wir können sogleich hinzusetzen, das Ueberraschende und Gewichtvolle hiervon schwindet ganz im Hinblick darauf, was oben über die Genauigkeit der Einstellung des Compensators erörtert wurde.

Eine andere Ungehörigkeit vom Standpunkte der Theorie war: dafs der Gangunterschied irgend einer bestimmten Incidenz mit der Zunahme von α (s. Gleichung 1) eine Abnahme zeigte, statt constant zu seyn; wenigstens sah ich mich häufig veranlafst, dem Conpensator entsprechende Verrückungen zu ertheilen, die jedoch klein genug blieben, um das arithmetische Mittel nur innerhalb der Gränzen der ohnehin bestehenden Beobachtungsfehler fehlerhaft annehmen zu dürfen. Ob die Ursache dieses Umstandes im Instrumente, im Beobachter, oder wosonst liege, diese Frage würde ich bei längerem Gebrauche des Karlsruher Instrumentes wieder aufgenommen haben.

Die letzte Columne meiner Tabelle unter der Rubrik A enthält die Werthe der Azimute der kleinen Axen der Ellipsen (welche von den Aethertheilchen in den reflectirten

elliptisch polarisirien Strahlen beschrieben werden) berechnet nach der Formel

$$\tan 2A = \tan 2\omega \,.\, \cos\delta \quad . \; . \; . \; . \quad (4)$$

worin für ω die betreffenden Werthe der vierten Columne (Cauchy), für δ, welches den Phasenunterschied ausdrückt, die ins Gradmaafs übertragenen Werthe der sechsten Columne zu setzen sind. Da den zuverlässigen Messungen Brewster's am Diamant zufolge diese Azimute A numerisch sehr gut durch die Fresnel'sche Formel (3) sich repräsentirt fanden, so hat auch Jamin hierüber Beobachtungen angestellt (s. p. 293) und die nach (4) und (3) berechneten Werthe verglichen. Er fand dieselben sehr nahe einander gleich (*à très-peu près*). In der That zeigt sich auch in meiner Tabelle die innigste Uebereinstimmung zwischen der dritten und letzten Columne, weit inniger als bei Jamin, wie die Vergleichung der Tabelle p. 295 zeigen wird.

Damit dürften die Hauptunterschiede obiger Tabelle von den Jamin'schen angedeutet seyn, ohne diesen Aufsatz über Gebühr, angesichts der eigenen Einsichtnahme des Interessenten vor letzteren, zu verlängern. Ebenfalls der Kürze wegen füge ich ohne weitere Bemerkung noch die Stelle hinzu, an welcher Jamin (p. 285) sagt, dafs die Zahlen seiner Tabellen nicht als charakteristisch für jede der aufgeführten Substanzen zu betrachten seyen, sondern nur als gültig für die von ihm benutzten Individuen; Seebeck's Untersuchnngen haben den Einflufs der Veränderungen an der Oberfläche kennen gelehrt, indessen habe er doch die Erfahrung gemacht, dafs jene Zahlen für Substanzen, deren Molecularzustand sehr constant bleibe, keinen merklichen (*remarquables*) Veränderungen unterliegen.

Jene weitere Erstreckung meiner Tabelle, gegen die senkrechte und streifende Incidenz zu, hatte ich schon vorher am Kronglas und einem anderen Flintglasstücke beobachtet, desgleichen die Verschiedenheit des Grades der Uebereinstimmung der beobachteten Werthe unter sich und mit den berechneten in der oben besprochenen Weise. Der letztere Umstand deutet noch insbesondere auf eine gröfsere Unvoll-

kommenheit der Beobachtung an den fraglichen Stellen oder aber darauf hin, dafs die Formeln Cauchy's Annäherungsformeln sind, die sich besonders in der Nähe der Hauptincidenz der Beobachtung anschliefsen, oder endlich auf beides zugleich. Das Mitbestehen des zweiten Grundes wird dadurch verwahrscheinlicht, dafs der Ellipticitätscoëfficient (ε) zum Theil aus Beobachtungen, zum Theil aus Berechnungen zu bestimmen ist, und zwar aus beiden für den Fall der Hauptincidenz.

Sonach möchte ich die Formel (2) von Cauchy zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse als zweite Annäherung bezeichnen, folgend auf die erste von Fresnel (3) und bestimmt, die von dieser in der Nähe der Hauptincidenz gelassene Lücke auszufüllen. Diese Lücke ist richtig erfüllt, und dazu noch eine Formel zur Berechnung der Gangunterschiede geschaffen, welche freilich, da sie ε in der ersten Potenz enthält, von den Fehlern bei der Einführung der Ellipticität in den Calcül mehr in Mitleidenschaft gezogen wird. Ich beziehe jedoch jenen Charakter der Annäherung im Einklange mit noch Folgendem auf den ganzen Calcül, dem die Formeln entsprungen, also auch abgesehen von den jetzt zu erwähnenden drei Voraussetzungen: $p = \frac{2u \sin i}{t\sqrt{t^2 + \sin^2 i}}$, $p = \varepsilon \sin i$, welche Cauchy machte, und p gleich einer Constanten.

Hr. F. Eisenlohr in Heidelberg hat die Jamin'schen Versuche am Realgar auch nach der ersten und dritten dieser Voraussetzungen berechnet [1]) und keine sehr entscheidenden Verschiedenheiten gefunden. Gleiches liefs die erste Voraussetzung, welche mit Weglassung der dritten und höheren Potenzen von $\sin i$ in die zweite übergeht, auch hier erwarten, und es fehlten nur directe Beobachtungen zum Behufe der Bestimmung der zwei Constanten t und u, die ich dazu gewünscht hätte. Dagegen habe ich die Berech-

1) Ableitung der Formeln für die Intensität des an der Oberfläche zweier isotroper Mittel gespiegelten, gebrochenen und gebeugten Lichts; von Friedrich Eisenlohr; Pogg. Ann. Bd. CIV, S. 356 u. f.

nungen, nach der dritten, der Green'schen Annahme (nicht zu verwechseln mit den Green'schen Formeln) durchgeführt und gefunden, dafs die Werthe von ω mit denjenigen nach der Cauchy'schen Annahme durch die ganze Tabelle hindurch bis auf höchstens 3' identisch waren, daher ich ihre Columne weglassen konnte; aber die Gangunterschiede stellten sich durchweg gröfser heraus als die nach Cauchy's Annahme berechneten und liegen darum den Beobachtungszahlen näher als diese. S. d. Tabelle.

Mit Rücksicht darauf könnte man nun in dem ähnlichen Falle, wie Haughton, sagen [1]). »Die Principien, von welchen Green und Cauchy ausgehen, sind dieselben: 1) die Aequivalenz der Vibrationen; 2) die Continuität der Bewegung, oder Gleichheit der Coëfficienten der Lagrange'schen Function für die zwei Medien; 3) die Evanescenz der longitudinalen Schwingungen. Es ist klar, dafs die dritte dieser Bedingungen in die Gleichungen, welche die beiden ersten ausdrücken, auf mancherlei Weise eingeführt werden kann, durch Auswahl verschiedener particulärer Integrale für die Gleichungen der Bewegung [2]). Green hat eine, Cauchy eine andere Methode gewählt; sie sind zu »Formeln gelangt, welche in der Form verschieden, aber die Beobachtungen gleich gut repräsentiren [3]). Diese Ueber-

1) *On the Reflexion of polarized Light from the surface of transparent bodies; by Sam. Haughton. Phil. Mag. Ser. IV Vol. VI p.* 88.

2) Diese Willkühr ist zum Glücke nicht gestattet. Man konnte vielmehr sich nur für eine der beiden Annahmen in Betreff der Wellenlängen der longitudinalen Vibrationen entscheiden, d. h. diese entweder imaginär (Cauchy) oder sehr grofs nehmen gegen die Wellenlängen der transversalen Vibrationen (Green).

3) Dafs die von Green berechneten Formeln mit den Beobachtungen (von Jamin) durchaus nicht übereinstimmen, davon hat Haughton zuerst sich überzeugt. Er meint daher an dieser Stelle die von ihm vorgeschlagene Modification der Green'schen Formeln, welche wirklich die Versuche gleich gut darstellte wie die Cauchy'schen Formeln. Dennoch konnte Hr. F. Eisenlohr zeigen, dafs diese Modification absolut falsch sey (s. Beider Abhandlungen). Für unseren Zweck pafst

einstimmung verleiht den den beiden Mathematikern gemeinsamen Principien einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, während die abweichende Form der Resultate uns vorsichtig machen mufs bei der positiven Entscheidung zu Gunsten der einen oder anderen Formel«.

Nun aber mag einerseits das Beispiel Haughton's auch zur Vorsicht mahnen bei dem Schlusse, dafs eine Formel, die sich den Versuchen gleich gut wie dort anschliefst, richtig sey; andrerseits erscheinen auch jene beiden ersteren Principien bei näherer Betrachtung mehr und mehr problematisch. Beides mufs auch Haughton bedacht haben, indem er den eben angeführten unmittelbar die Schlufsworte seiner Abhandlung anreiht: »Ich möchte wagen, die obigen Formeln als empirische hinzustellen, welche repräsentiren sollen die Gesetze der Reflexion des geradlinig polarisirten Lichtes an der Oberfläche der unkrystallinischen Körper; sie lassen eine leichte Berechnung und Vergleichung mit dem Experimente zu, *und können provisorisch gebraucht werden, bis bessere aus der Theorie abgeleitet werden können.* Darauf indessen, ich gestehe es, setze ich geringe Hoffnung, so lange die Molecularbewegungen, die an der Trennungsfläche zweier Medien zu erfüllen sind, sich unseren Conjecturen anschmiegen müssen, und nicht durch directe Beobachtung erschlossen werden können«.

In meinem Texte fortfahrend wird mich noch eine kurze Betrachtung der Green'schen Theorie unterstützen. Green geht vom Princip des gleichen Druckes aus [1]), vereinfacht aber die betreffenden Gleichungen durch zwei Annahmen über die Coëfficienten, und erhält so dieselbe Bedingungsgleichungen an den Gränzen, welche Cauchy später direct aufstellte [2]). (Man vergleiche die oben angeführten

daher die eben angezogene Stelle nur dann, wenn wir statt der Green-schen Formeln nur die schon angeführte Green'sche Annahme in den Cauchy'schen Formeln substituiren.

1) *On the Laws of the Reflexion and Refraction of Light at the Common Surface of two non-crystallized Media: by George Green. Cambr. Trans. p. 1.*

2) Darum spricht Cauchy sein eigenes Urtheil, wenn er die Gre

Worte Haughton's). Aber wie willkührlich und falsch sind diese Annahmen! denn er setzt $A = A_1$ und $B = B_1$, wenn A und A_1 die Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der longitudinalen Schwingungen in beiden Medien sind, B und B_1 dieselbe Bedeutung für die transversalen Schwingungen haben. (s. Green S. 13 und 17) [1]). Diese Voraussetzungen mufsten also nothwendig auch $\frac{A}{A_1} = \frac{B}{B_1}$ involviren, welche Annahme bereits Hr. F. Eisenlohr als Ursache der Fehlerhaftigkeit der Green'schen Formeln erkannte. Green macht aber diese Annahme noch besonders (s. S. 21), um beide Quotienten gleich dem Quadrate des Brechungs-Quotienten setzen zu können, gerade bei der Benutzung der Gränzgleichungen, welche durch Gleichsetzung von $\frac{A}{A_1} = \frac{B}{B_1} = 1$ waren gewonnen worden. Kein Wunder also, wenn die Green'schen Formeln falsch sind, nebst der Modification von Haughton, welcher diesen Fehler gleichfalls übersehen hat; es läfst sich auch begreifen, durch welch vermeintliche Uebereinstimmung seiner Formel Green sich täuschen lassen mufste, um des Fehlers nicht gewahr zu werden; er findet nämlich, dafs seine Formel in die Fresnel'sche $\left(\frac{\tang(i-r)}{\tang(i+r)}\right)$ übergeht, wenn das Brechungsvermö-

Theorie um der Anwendung des Princip des gleichen Druckes willen tadelt, wenn er z. B. sagt, dafs man dieses Princip nicht auf die Aethermolecüle allein anwenden könne, und dafs darum Green nicht zu den wahren Gesetzen der fraglichen Phänomene (*véritables lois de ces phénomènes*) gelangt sey. S. *Compt. Rend. T. XXVIII, p.* 25 *et* 57.

1) Green glaubt selbst sich darüber entschuldigen zu müssen in der Anmerkung S. 13: »*Though for all known gases A is independent of the nature of the gas, perhaps it is extending the analogy rather too far, to assume that in the luminiferous ether the constants A and B must always be independent of the state of the ether, as found in different refracting substances* (*!*). *However, since this hypothesis greatly simplifies the equations due to the surface of junction of the two media, and is itself the most simple that could be selected, it seemed natural, first to deduce the consequences which follow from it before trying a more complicated one, and, as far as I have yet found, these consequences are in accordance with observed facts* (*!*)«.

gen des zweiten Mediums sich wenig von demjenigen des ersteren unterscheidet, so dafs man das Brechungsverhältnifs der Einheit gleich setzen dürfe.

Diefs nur im Vorübergehen, mir kam es hauptsächlich darauf an, auf diese Art zu zeigen, dafs die Stelle, an der die Theorie Cauchy's mit der Green'schen zusammenhängt, eine wunde Stelle der Theorie des Lichtes ist, und dafs man sich also billigerweise dem obigen Urtheile Haughton's über die Bedeutung der fraglichen Formeln wird anschliefsen können. Dieses Urtheil übersieht nicht den Nutzen, den diese Formeln schon geleistet haben und noch leisten können. Denn auch Haughton wird nicht der Meinung seyn, dafs man warten solle, bis die Gränzbedingungen aus dem Versuche ermittelt werden können. Bis die Beobachtungskunst und die Theorie soweit entwickelt seyn werden, werden diese und weitere Annäherungsformeln genügen, und nach den Entwicklungsgesetzen unserer Erkenntnifs genügen müssen, um über diesen oder jenen Punkt eben so sichere Entscheidung zu pflegen, wie uns diefs über die Green'schen und Haughton'schen Formeln schon gelungen ist. So liegen jetzt manche Fragen an die Experimentaluntersuchung vor, deren Beantwortung schon gelingen dürfte; zahlreiche andere werden sich im Verlaufe der Beschäftigung mit diesem Gegenstande noch ergeben. Da mir zu dieser in nächster Zeit keine Gelegenheit in Aussicht steht, so möge dieser geringe Beitrag genügen.

München am 3. September 1859.

VI. *Versuche über den Einfluſs des Drucks auf die optischen Eigenschaften doppeltbrechender Krystalle; von Friedrich Pfaff.*

II.

In der Weise, wie ich sie in meiner ersten Mittheilung [1]) über diesen Gegenstand beschrieben habe, konnte ich noch an mehreren Krystallen die gleichen Versuche anstellen und theile dieselben hier mit, da mir weiteres Material wenigstens von optisch einaxigen Krystallen in der nächsten Zeit wohl kaum zu Gebote stehen wird.

Es erstrecken sich meine Versuche nun über drei optisch positive Krystalle: Quarz, Zirkon, Apophyllit, und über vier negative: Kalkspath, Beryll, Turmalin, Honigstein. Bei allen ohne Ausnahme verwandelte sich das schwarze Kreuz bei Druck auf die Platte senkrecht zur optischen Axe in zwei Hyperbeläste; die dasselbe umgebenden Farbenkreise wurden zu Ellipsen und achterförmigen Curven, allein bei keinem derselben, auſser bei dem Kalkspathe, konnte eine bleibende Veränderung der optischen Eigenschaften der Platte hervorgebracht werden. Selbst wenn ich den Druck bis zum Zersprengen der Platten fortsetzte, zeigten die Bruchstücke wieder dieselben Erscheinungen wie vor dem Drucke.

Eins aber muſs ich hier noch hervorheben, nämlich die Beobachtung, daſs alle optisch negativen Krystalle sich verhalten wie der Kalkspath, d. h. das Auseinandertreten des Kreuzes und die Verlängerung der Kreise zu Ellipsen findet bei allen negativen in einer Richtung *senkrecht zu der des Druckes* statt, bei allen positiven wie beim Quarz in der *Richtung des Druckes selbst*.

Wiederholte Versuche haben immer dasselbe Resultat ergeben, nur beim Zirkon schien mir das Auseinandertreten

1) Diese Ann. Bd. 107, S. 333.

nicht genau in der Druckrichtung statt zu finden. Leider zersprang die einzige Platte, die ich hatte, so dafs ich die Versuche nicht wiederholen konnte.

Sehr merkwürdig zeigen sich aber nun die geprefsten Kalkspathplatten auch in nicht polarisirtem Lichte. *Sie haben nämlich eine vierfache Strahlenbrechung*, d. h. bei gewissen Stellungen der Platte wird ein einfacher Lichtstrahl in vier zerlegt. Ich will diese Erscheinung etwas näher beschreiben, weil sie wiederum zwei Modificationen erkennen läfst.

Ich machte mit einer Nadel ein Loch in ein schwarzes Papier und betrachtete dieses durch die geprefste Platte. Fiel das Licht senkrecht auf die Platte, so erschien natürlich die Oeffnung einfach. Nun neigte ich die Platte etwas, indem ich sie um eine durch den Hauptabschnitt *ab* gelegt gedachte Axe drehte. Ich sah dann jedesmal vier Oeffnungen, allein in ganz verschiedener Weise, je nachdem ich die Platte so neigte, dafs die rechte Seite *r* oder die linke *l* gehoben wurde.

Fig. 1.

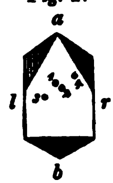
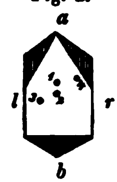


Fig. 2.



Es stellé Fig. 1 u. 2 die Platte dar, die in der Richtung *rl* geprefst war, so erschienen die 4 Oeffnungen farblos und so gestellt, wie es die schwarzen Punkte auf der Platte angeben, wenn die rechte Seite *r* gehoben und die linke *l* gesenkt wurde. Drehte ich aber die Platte um *ab* so, dafs *r* gesenkt und *l* gehoben wurde, so erschienen die vier Oeffnungen in der Stellung der Punkte von Fig. 2 und auch bei gewöhnlichem Lichte prachtvoll und zwar so, dafs immer die zwei äufseren Oeffnungen 3 und 4 die complementaren Farben zu den der beiden inneren 1 und 2 zeigten.

Was die Farben betrifft, so wechseln diese nach der gröfseren oder geringeren Neigung der Platte. Die gegenseitige Stellung der vier Oeffnungen ist ebenfalls mit der Stellung der Platte wechselnd, 3 und 4 gehen sehr rasch weit

aus einander, so wie man die Platte anfängt zu neigen 1 und 2 dagegen bleiben einander immer nahe; letztere liegen auch immer in einem Hauptschnitte, dagegen können 3 und 4 beim Drehen der Platte so zu liegen kommen, dafs ihre Verbindungslinie keinem Hauptschnitte mehr parallel geht.

Betrachtet man nun die Oeffnung in polarisirtem Lichte, so bemerkt man, dafs 1 und 3 gegen 2 und 4 senkrecht polarisirt sind. Stellt man nämlich ein Nicol'sches Prisma so, dafs die Schwingungen des durch dasselbe hindurchgegangenen Lichtes in der Richtung der Linie *rl* gehen, so verschwinden die beiden Oeffnungen 2 und 4 der Fig. 2, dreht man dasselbe dann um 90°, so verschwinden die Oeffnungen 1 und 3; in den Zwischenstellungen sieht man immer vier Oeffnungen. Ganz dasselbe nimmt man auch bei der Neigung der Platte wahr, bei welcher die Oeffnungen farblos erscheinen, d. h. es sind auch von diesen immer die Strahlen je zweier Bilder senkrecht polarisirt zu denen der beiden anderen.

Diese vierfache Strahlenbrechung mag einen Fingerzeig zur Erklärung der Erscheinungen an geprefsten Kalkspathplatten überhaupt geben. Es ist wohl nichts anders anzunehmen, als dafs durch den Druck die Reihen der Kalkspathmolecüle so gegeneinander verschoben werden, dafs ihre Hauptaxen nicht mehr sämmtlich unter einander parallel sind, aber doch noch eine derartige Regelmäfsigkeit behalten, dafs lagenweise dieser Parallelismus noch stattfindet und das theilweise auch die Masse optisch zweiaxig geworden ist. Ich habe mich aber bis jetzt ohne Erfolg bemüht, durch Combinirung zweier ungeprefster Platten zweiaxiger Krystalle in verschiedenen Lagen eine ähnliche Erscheinung hervorzurufen. Für diese lagenweise Veränderung scheint auch noch das zu sprechen, dafs man bei schwächer geprefsten Platten in dem Nörremberg'schen Polarisationsapparate durch ein geringes Heben oder Senken der Platte zwischen den zwei Linsen oft plötzlich wieder die normale Erscheinung des Kreuzes mit den Ringen wahr-

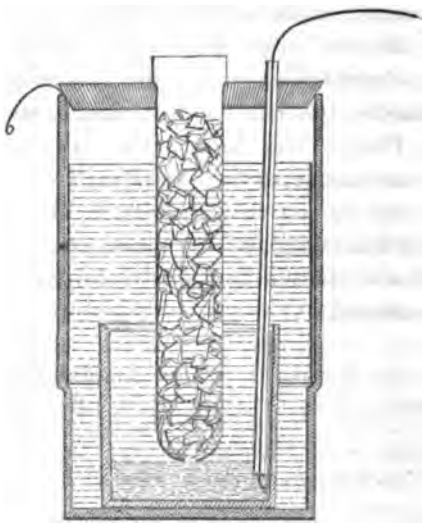
nimmt, und, wenn man eine Platte ohne die Linsen auf dem Tischchen betrachtet, im oberen Spiegel lauter parallele farbige Streifen ganz ähnlich denen eines Gypskeiles wahrnimmt, die alle der langen Diagonale der Rhomboëderfläche parallel laufen.

Von optisch zweiaxigen Krystallen ist es mir bis jetzt ganz allein beim Salpeter geglückt, Störungen der optischen Erscheinungen durch Druck nachzuweisen; bei diesem bleiben sie aber ebenfalls der Platte nach aufgehobenem Druck und es bilden sich dann auch sehr regelmäfsige Figuren aus. In gewissen Stellungen einer solchen Platte erscheint dann eine Oeffnung in einem schwarzen Papier fünffach, nämlich 4 die die Ecken eines Rhomboides bilden und eine in der Mitte desselben. Die letztere scheint mir aber selbst wieder nicht einfach, sondern 2- oder 3fach, doch konnte ich das noch nicht genau bestimmen, indem eben die einzelnen Bilder auch einer feinen Oeffnung noch decken. Ich hoffe, dafs es mir noch gelingen werde, gröfsere durchsichtige Platten von Salpeter zu erhalten, an denen sich diese Erscheinungen besser untersuchen lassen werden. Dann werde ich sie mit den Resultaten über fernere Versuche auch in Beziehung auf die Einwirkungen des Druckes senkrecht auf die Platten, so weit sie der Erwähnung werth sind, hier mittheilen [1]).

1) Sollte einer der Herren, die sich mit optischen Untersuchungen beschäftigen, auch geprefste Platten in den Kreis derselben ziehen wollen, so bin ich gern bereit, ihm solche Platten herzustellen; nur würde ich bitten, da mein Material ziemlich erschöpft ist, mir ein paar kleine Bruchstücke von Kalkspath in diesem Falle zukommen zu lassen.

VII. *Ueber eine völlig constante galvanische Batterie; von Dr. H. Meidinger in Heidelberg.*

Die im Nachstehenden beschriebene Batterie hat allerdings ein vorwiegend technisches Interesse; doch ist sie auch in theoretischer Hinsicht durch die eigenthümliche Combination bekannter und gebräuchlicher Materialien und die Abwesenheit des Diaphragma's bemerkenswerth, um in dieser Zeitschrift einen Raum zu finden. Vielleicht dürfte dieselbe manchem Physiker, der eine vollkommen constante Elektricitätsquelle auf Jahre zur Verfügung haben will, willkommen seyn.



Ein Glasgefäfs von 170mm Höhe und 100mm Bodenweite, erweitert sich in einer Höhe von 50mm um etwa 10mm, zu

1) Die angegebenen Dimensionen beziehen sich auf eine zum Betrieb des Telegraphen fabrikmäfsig dargestellte Batterie. Die Figur zeigt dieselbe in zwei Neunteln der natürlichen Gröfse. Ebensowohl lassen sich auch andere Dimensionen wählen, so lange nur die Gröfsenverhältnisse der einzelnen Theile nicht zu sehr von den oben bezeichneten abweichen.

dem Zweck, einen Zinkring von 90^{mm} Höhe aufzunehmen. In die Mitte des Bodens von diesem Gefäfs ist ein nach oben sich etwas konisch erweiterndes Becherglas von 75^{mm} Höhe und 65^{mm} Bodendurchmesser angekittet. Die innere Wandung des letzteren bedeckt ein Kupferblechcylinder, an welchem ein Kupferdraht unten angeniethet ist, der durch eine Glasröhre hindurch nach aufsen gelangt. Das grofse Gefäfs ist durch einen Korkdeckel verschlossen; eine Oeffnung in dessen Mitte erlaubt einen an seinem untern Ende nicht vollständig zugeblasenen Glascylinder in das kleinere Glas hinunterzusenken. (In Ermangelung eines derartigen Glascylinders kann man recht wohl eine ganz offene Glasröhre, ein gewöhnliches Lampenglas, benutzen und dasselbe am unteren Ende mit einem dünnen Läppchen umwinden.) An den Zinkring ist ein schmales Kupferblech gelöthet und zwischen Deckel und Glaswand nach aufsen geführt. Dieses Blech ist an seinem Ende in eine Hülse umgebogen, grofs genug, um den Kupferdraht des andern Pols aufzunehmen. Eine derartige Verbindung läfst nichts zu wünschen übrig. Sie ersetzt vollkommen alle Schrauben und Klammern, und dürfte einer allgemeinern Anwendung als einfaches Verbindungsmittel von Drähten fähig seyn. Die Drähte, sobald sie nur mit einiger Mühe in die Hülse (von möglichst dünnem Blech) hineingeprefst werden, erzeugen von selbst völlig reine Oberflächen, zwischen die natürlich keine Unreinigkeit gelangen kann.

Um die Batterie in Thätigkeit zu setzen, füllt man dieselbe, bis zu der Höhe des Zinkrings, mit einer verdünnten Lösung von Bittersalz in Regenwasser (etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{10}$ Pfund käuflicher schwefelsaurer Magnesia auf 1 Element). Die Flüssigkeit gelangt natürlich auch in das kleine Becherglas und durch die etwa linienweite Oeffnung in die Cylinderröhre. Ist der Deckel nun aufgepafst und die Cylinderröhre bis zu einer Entfernung von etwa 20^{mm} vom Boden heruntergesenkt, so füllt man dieselbe mit Kupfervitriolkrystallen an. Diese bilden in der Röhre eine concentrirte Lösung, welche als schwerere Flüssigkeit durch

die kleine Oeffnung nach unten sinkt und den die Wandung des Becherglases bedeckenden Kupferblechcylinder bis zur Höhe der Oeffnung berührt.

Durch Verbindung der beiden Pole tritt jetzt der galvanische Procefs ein; Zink löst sich auf, Kupfer wird auf das Kupferblech gefällt; gleichzeitig lösen sich die Krystalle in der Glasröhre weiter und sinken nach. Die elektromotorische Kraft der Batterie ist natürlich dieselbe, wie bei der gewöhnlichen Daniell'schen Batterie, da die Summe der chemischen Vorgänge dieselbe ist. Der Leitungswiderstand ist jedoch weit bedeutender. Die Batterie kann deshalb in allen den Fällen keine Anwendung finden, wo zugleich sehr grofse Quantitäten Elektricität erfordert werden, so zur Wasserzersetzung, zur Erzeugung des elektrischen Lichts, in der Galvanoplastik.

Der grofse Leitungswiderstand der Batterie rührt von drei Ursachen her: der grofsen Entfernung der Pole, dem engen Querschnitt der Flüssigkeit und der vergleichungsweise geringen Leitungsfähigkeit des Bittersalzes selber. Zinkvitriol, welches ich früher anstatt des Bittersalzes angewendet hatte, leitet noch etwas schlechter und ist dabei in hinreichend reinem Zustand ungleich kostspieliger. Die schwefelsauren Alkalisalze, besonders das Ammoniak, sind zwar weit bessere Leiter der Elektricität; sie bilden aber sowohl mit dem schwefelsauren Kupferoxyd, wie mit dem sich während der Thätigkeit der Batterie bildenden schwefelsaurem Zinkoxyd, schwerlösliche auskrystallisirende Doppelverbindungen, wodurch ihre Anwendung unmöglich wird. Verdünnte Schwefelsäure läfst sich ebenfalls nicht verwenden, weil sie das, wenn auch wohl amalgamirte, Zink vollständig auflösen würde, sobald nur Spuren von Kupfervitriol aus dem Becherglas heraus bis zu dem Zink diffundirten und dasselbe mit Kupfer beschlügen. Andere Säuren oder neutralen Salze können kein besseres Resultat geben.

Die Gröfse der Zinkoberfläche übt von einem gewissen Grade an keinen Einflufs auf den inneren Leitungswiderstand

der Batterie, so zwar, dafs zwei Zinklamellen von vielleicht blos $\frac{1}{6}$ Gesammtoberfläche des ganzen Ringes, diametral sich in der Flüssigkeit gegenüberstehend, noch denselben Leitungswiderstand erzeugen. Diefs erfolgt wahrscheinlich aus dem gleichen Grunde, warum auch der Leitungswiderstand der Erde sich nicht verändert, wenn der mittlere Theil der in dieselbe auslaufenden Polplatten hinweggenommen wird und nur an den Enden eine kleine Oberfläche erhalten bleibt [1]). Doch ist eine grofse Zinkoberfläche vortheilhaft. Die Unreinigkeiten in demselben, Beimischungen fremder Metalle, lösen sich nicht während der Thätigkeit der Batterie von dem Zink ab; sie bleiben vielmehr als eine feste Kruste auf ihm haften, die den Durchgang des Stromes erschwert, indem sie gleichsam die Zutrittscanäle zu der reinen Zinkoberfläche verengert. Man sieht nun leicht, dafs die ursprünglich gröfsere Oberfläche, die bei derselben Stromstärke nicht so vollständig in Anspruch genommen wird wie die kleinere, selbst wenn sie durch das Hervortreten der Unreinigkeiten bedeutend eingeengt wird, eine weit längere Zeit hindurch sich gleich wirksam erhalten kann; und zwar stehen diese Zeiten im quadratischen Verhältnifs der Oberflächen, wenn man annimmt, dafs gleich dicke Krusten auf dem Zink in beiden Fällen die reine Oberfläche desselben in gleicher Weise verkleinern. Ist das Zink vor dem Gebrauch gut amalgamirt, so lösen sich allerdings die Unreinigkeiten von demselben später mit Leichtigkeit ab und fallen zu Boden. Doch ist diefs bei Anwendung einer grofsen Zinkoberfläche durchaus nicht erforderlich.

Die Batterie hält sich in solcher Weise vollkommen constant, so lange noch fester Kupfervitriol in der Glasröhre vorhanden ist und die Flüssigkeit sich nicht mit Zinkvitriol gesättigt hat. Bei dem grofsen Fassungsraume der Röhre, die etwa $\frac{1}{8}$ Pfund Kupfervitriol aufnimmt, wird es in den

1) S. Dingler polytechn. Journ. 2. Augustheft 1859: Ueber Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Erde von der Gröfse der versenkten Polplatten, von H. Meidinger.

Fällen, wo die Batterie Verwendung finden kann, also zur Erzeugung vergleichungsweise schwacher Ströme, nur in langen Zwischenräumen nöthig seyn, dieselbe von Neuem mit dem Salz zu füllen. Bei directer Verbindung der Pole werden, wenn die Batterie in der eben beschriebenen Weise zusammengesetzt ist und $\frac{1}{4}$ Pfund Bittersalz in Lösung hat, während 24 Stunden höchstens sechs Gramm Kupfer niedergeschlagen. Ein Achtel-Pfund Kupfervitriol (= 62,5 Grm.) welches 16 Grm. Kupfer entspricht, würde somit für drei Tage ausreichen. Es läfst sich daraus entnehmen, wie lange eine einmalige Füllung bei einem schwächeren Strome vorhalten kann.

Eine Diffusion des Kupfervitriols aus dem Becherglas heraus und in die übrige Flüssigkeit findet zwar statt bei dieser Anordnung, aber in einem fast unmerklichen Grade. Ursprünglich kann die Kupferlösung nur ein äufserst geringes Bestreben haben, höher als die Mündung der Glasröhre zu steigen; auf derselben ruht eine verdünnte Bittersalzlösung, wie sie in ihr selbst vorhanden ist: es ist somit für die überstehende Flüssigkeit keine Veranlassung da, sich zu senken und mit dem Kupfervitriol den Platz zu wechseln. Besondere Versuche ergaben, dafs in einem solchen Fall kaum Spuren von letzterem binnen einem Monate einen Zoll hoch gelangten. Diese Verhältnisse ändern sich jedoch während der Thätigkeit der Batterie. Die stets nachsinkenden Kupfervitriolkrystalle drängen einen Theil der Flüssigkeit aus dem kleinen Glase heraus; durch das in denselben enthaltene Krystallwasser wird die Kupferlösung allmählich ärmer an Bittersalz, umgekehrt wird die äufsere Flüssigkeit concentrirter durch das sich lösende Zink. Nothwendigerweise tritt bald eine Diffusion ein, in Folge derselben beginnt der Kupfervitriol in die Höhe zu steigen. Derselbe kann aber dennoch nicht, oder höchstens nur in Spuren aus dem Becherglas herausdringen, da er durch die Wirkung des Stromes vorher sein Kupfer auf den oberen Theil des Pols, welcher dem Zink zunächst befindlich ist, abgeben mufs. Es ist schliefslich blos das Krystallwasser

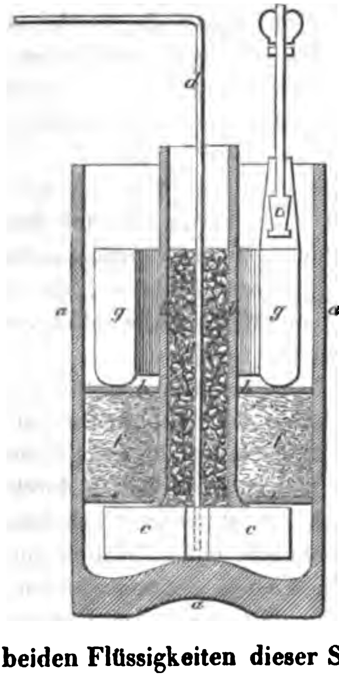
des Kupfervitriols, welches langsam nach oben diffundirt, während Zinkvitriol nach unten dringt.

Zu bemerken ist noch, dafs der Kupfercylinder für sich schon einem localen galvanischen Procefs unterworfen ist, da er in verschiedenartigen Flüssigkeiten steht, unten in einer concentrirten Kupfervitriollösung, oben in einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia allein. Dadurch löst er sich allmählich oben auf, während unten Kupfer gefällt wird. Aus diesem Grund mufs der die Leitung nach aufsen bewerkstelligende Kupferdraht isolirt seyn, während ein gleiches bei dem an die Rückseite des Zinkrings gelötheten Kupferblech ganz unnöthig ist. Es ist somit zweckmäfsig, den Kupfercylinder etwa 10^{mm} niedriger als den Rand des Becherglases zu machen. Auch wird man in den Fällen, wo man nur sehr schwacher Ströme bedarf, wo also der Leitungswiderstand im Innern der Batterie ganz zu vernachlässigen ist, die Cylinderröhre am besten bis auf den Boden des Becherglases herabsenken. Beim Transport mufs man natürlich sorgfältig mit dem Apparat umgehen, damit die Kupfervitriollösung nicht in unnöthige Schwankungen gerathe und aus dem Becherglase überfliefse.

Man erhält auf diese Weise eine galvanische Kette, die vollkommen constant und in hohem Grade öconomisch ist. In meinem Besitze befindet sich eine elektrische Pendeluhr von Detouche in Paris, welche seit 6 Monaten durch dieselbe Batterie in ununterbrochener Bewegung erhalten wird. Dieselbe bewirkt jede Sekunde einen Schlufs der Kette, der etwa den sechsten Theil einer Sekunde anhält, und verbraucht während eines Monats beinahe 100 Gramm Kupfervitriol. Bei mehren nach einander angestellten Versuchen fand ich mit sehr geringen Differenzen im Mittel 24,6 Grm. Kupfer niedergeschlagen, statt der den 100 Grm. Vitriol entsprechenden theoretischen Zahl 25,4. Somit sind durch Diffusion während eines Monats blos 0,8 Grm. oder 3 Proc. Kupfer verloren gegangen. Die Stromstärke bei directer Verbindung der Pole hat während dieser Zeit um ein weniges zugenommen, ohne Zweifel, weil die Flüssigkeit

durch den aufgelösten Zinkvitriol eine concentrirtere und somit besser leitende Lösung geworden ist, zum Theil auch wegen der jetzt (Mitte August) herrschenden warmen Witterung, die in der Flüssigkeit einen Temperaturunterschied von etwa 8° C. bewirkt haben mag. Ein ähnliches Resultat ist mit keiner anderen galvanischen Combination je erzielt worden und auch wohl je zu erzielen.

Zusatz. Eine andere Batterie zu praktischen Zwecken, eine Abänderung der Daniell'schen, ist kürzlich von den HH. Siemens und Halske beschrieben worden. Die nebenstehende Figur zeigt ein Element derselben im senkrechten Durchschnitt. *a* ist das Glasgefäfs, *b* ein unten etwas ausgeweitetes Glasrohr, *c* ein senkrecht stehender, in mehren Schneckenwindungen gebogener Streifen Kupferblech, *d* ein an demselben befestigter Draht, *e* eine dünne Pappscheibe, *f* das Diaphragma und *g* ein Zinkring mit Klemme.



Das Diaphragma besteht aus der durch concentrirte Schwefelsäure umgewandelten Pflanzenfaser, welche, nach den HH. Verff., die Eigenschaft besitzt, die Vermischung der beiden Flüssigkeiten dieser Säule vollständig zu verhindern, so dafs sie monatelang constant bleibt, und keinen chemischen Verbrauch von Kupfervitriol und Zink zuläfst. Zur Bereitung dieses Diaphragmas wird die aus der Papierfabrik bezogene Papiermasse gut ausgeprefst, mit einem Viertel ihres Gewichts an englischer Schwefelsäure übergossen und so lange umgerührt, bis die ganze Masse eine homogene klebrige Structur angenommen hat. Darauf wird sie

mit etwa der vierfachen Menge Wasser bearbeitet und sodann in einer Presse unter starkem Druck von dem überflüssigen sauren Wasser befreit, und zu ringförmigen Scheiben geformt, welche den Zwischenraum zwischen den Glaswänden ausfüllen.

Sollen solche Elemente benutzt werden, so wird der innere Glascylinder mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt, darauf Wasser hineingegossen und ebenso der ringförmige Zwischenraum mit Wasser gefüllt, dem bei der ersten Füllung etwas Säure oder Kochsalz zugesetzt wird. Man hat später nur darauf zu sehen, dafs der innere Glascylinder immer mit Kupfervitriolstücken gefüllt erhalten und das Wasser im äufseren Gefäfs von Zeit zu Zeit erneut werde, damit es den durch den Strom gebildeten Zinkvitriol stets gelöst halten könne. Die zur Bildung des Zinkvitriols nöthige Schwefelsäure wird durch den Strom selbst durch das Diaphragma hin transportirt und somit gleichzeitig die aus dem zersetzten Kupfervitriol frei werdende Schwefelsäure entfernt. Diefs ist von grofser Wichtigkeit, weil sonst die Kupfervitriollösung zu viel freie Schwefelsäure enthalten und dadurch die Löslichkeit des Kupfervitriols sehr vermindert würde. Nach den seit etwa 6 Monaten an solchen Batterien gemachten Erfahrungen ist die Wirkung derselben eine aufserordentlich constante; man kann sie, ohne Beeinträchtigung ihrer Wirkung, monatelang stehen lassen, wenn man nur Sorge trägt, dafs immer Kupfervitriol im Glasrohr sichtbar ist, und das verdunstete Wasser ersetzt wird. Doch thut man wohl, etwa alle 14 Tage die Batterie aus einander zu nehmen, den Zinkcylinder vollständig zu reinigen, die Flüssigkeit abzugiefsen und durch reines Wasser zu ersetzen. Ist der benutzte Kupfervitriol sehr eisenhaltig, so thut man wohl, die Elemente ganz umzukehren, damit auch die unter dem Diaphragma befindliche Kupferlösung, die dann sehr eisenhaltig ist, entfernt werde. Die Zinkringe dürfen nicht verquickt werden. Um die im Zink enthaltenen fremden Metalle, welche ungelöst zurückbleiben, von der Papiermasse getrennt zu halten, bedeckt man diese mit einem Ringe *h*

durch den auf
somit besser le
wegen der jetzi
terung, die in
von etwa 8° C
ist mit keiner
worden und

Zusatz.
eine Abände



bei
so
sch
Be

Fenster auf ein Glasgitter, hinter dem eine achromatische Glaslinse aufgestellt war. Wurde eine quadratische Thermosäule (deren vordere Oeffnung durch Flügel enger oder weiter gemacht werden konnte) in ungefähr 0,5 Meter Entfernung von der Linse durch die auf solche Weise entstehenden Interferenz-Spectra hindurchgerückt, so zeigten sich, je nach der Feinheit des Gitters, an dem mit der Säule verbundenen Multiplicator, Ablenkungen von 2°,15 bis 18°,5, wenn die Säule in das mittlere weiſse Feld eintrat. Die Multiplicator-Nadel kehrte auf ihren Nullpunkt zurück, wenn sich das Thermoskop im schwarzen Streifen zur Rechten oder Linken dieser Mitte befand. Sie stellte sich aber wieder auf 0°,6 bis 0°,7, sobald das Instrument auf der einen oder andern Seite in das nun folgende erste Farbenspectrum eingerückt wurde. Bei sehr feinen Gittern war auch die kältere Stelle zwischen dem ersten und zweiten Spectrum mit Sicherheit nachweisbar.

Am reinsten war die Erscheinung bei fein geritzten Bergkrystall-Platten, hinter denen die Angabe des Thermomultiplicators für die weiſse (2^{mm},5 breite) Mitte 2°, im dunkeln (9^{mm},0 breiten) Streifen neben derselben 0°, im ersten (8^{mm},5 breiten) Spectrum 1°,25, im zweiten (1^{mm},25 breiten) dunkeln Streifen 0° und im zweiten (15^{mm},0 breiten) Spectrum 0°,87 betrug.

Die höchsten Intensitäten wurden erhalten, als der Verfasser, um die Absorption der durchstrahlten Medien möglichst zu vermindern, sowohl ein Steinsalzgitter als auch eine Steinsalzlinse zu den Versuchen anwandte. Bei einem solchen Gitter (welches 600 Linien auf den Zoll enthielt) betrug die Ablenkung für die Mitte 31°,0 und für das erste Spectrum 1°,5, welche beide durch eine kältere Stelle, der eine Ablenkung von 0°,3 entsprach, getrennt waren. Bei einem feineren Gitter wurde für die Mitte eine Ablenkung von 17°,25, für das erste Spectrum von 3°,5 beobachtet, zwischen beiden nur 0°,5. Die beim Steinsalz an den dunkelen Stellen bleibenden Ablenkungen rühren von einer bei diesem Material unvermeidlichen Diffusion der Strahlen her.

Da die angeführtem Temperaturunterschiede auch dann nachweisbar waren, wenn die Thermosäule beim Hindurchrücken eine gleiche Weite behielt oder selbst wenn sie in den dunkeln Stellen den Strahlen eine gröfsere Oeffnung zukehrte als in den hellen, so sind jene Angaben sicher nicht zufälligen Nebenwirkungen zuzuschreiben.

Es war aus diesen Versuchen zugleich ein neuer Beleg für die Ausbreitung der Wärmestrahlen durch Beugung zu entnehmen. Denn während die sie einschliefsenden Gränzen ohne Gitter an dem Orte der Messung z. B. 2,5 Millimeter von einander abstanden, waren, nach dem Einsetzen des Gitters, in einer Entfernung von 300 Millimetern auf jeder Seite von der Mitte, d. h. also an Stellen, die von einander um 600 Millimeter entfernt waren, die äufsersten Wärmegränzen noch nicht erreicht.

2. **Gangunterschied bei gleichen Wegeslängen in Folge des Durchgangs durch einen Körper von ungleicher Dicke.**

Nachdem die Interferenz-Streifen dadurch dargestellt worden, dafs an Stelle des Gitters ein Interferenz-Prisma und an Stelle der achromatischen oder Steinsalzlinse eine cylindrische Glaslinse in den Gang der Sonnenstrahlen eingeschaltet worden, und auch in diesem Falle die Thermosäule aufs Entschiedenste die dunkeln Stellen von den benachbarten hellen durch eine Ablenkung von 0°,25 gegen 1°,25 am Multiplicator unterschieden hatte, wurde ein etwas conischer Glasstreifen hinter dem Interferenz-Prisma eingeschoben, dergestalt, dafs die durch eine Hälfte desselben hindurchgegangene Wärme eine andere Glasdicke als die durch die andere Hälfte des Prismas hindurchgelassene zu durchstrahlen hatte. Durch diesen Vorgang trat eine Verschiebung der Interferenzstreifen ein, welche sich am Thermomultiplicator entweder dadurch nachweisen liefs, dafs die ursprünglich auf das Wärme-Maximum eingestellte Thermosäule beim Einschalten jenes Glases sofort eine Temperaturerniedrigung erlitt oder dadurch, dafs die auf die kälteren Streifen eingestellte Säule, in Folge des Fortrückens dieser

Streifen, eine Temperaturerhöhung anzeigte, welche letztere um so bezeichnender ist, als ihr durch die Absorption des eingeschalteten Glases entgegengewirkt wird. Der Einfluſs der ungleichen Dicke des durchstrahlten Glases ist also in Betreff der Interferenz ein solcher, daſs dadurch Stellen kälter werden, welche sonst wärmer seyn würden, und umgekehrt.

3. Gangunterschied durch ungleiche Reflexionen.

Werden, nach dem Princip der Darstellung Newton'scher Ringe, die Sonnenstrahlen von einem an der Unterfläche convexen Flintglase und einem darunter befindlichen Planglase, welches zur Hälfte aus Flint-, zur anderen aus Crown-Glas besteht, zurückgeworfen, während zwischen ihnen eine Flüssigkeit eingeschaltet ist, welche, wie Nelkenöl, schwächer brechend als Flint-, aber stärker brechend als Crownglas ist, so gelangen die Strahlen in dem einen Falle aus der stärker brechenden Substanz zu der schwächer brechenden, dann aber wieder zu der stärker brechenden; während sie in dem anderen Falle beide Male von dem stärker brechenden Medium auf das schwächer brechende treffen. Wird die Interferenz-Erscheinung, welche optisch sich so darstellt, daſs dort ein Ringsystem mit schwarzer, hier ein Ringsystem mit weiſser Mitte erscheint, mittelst einer Linse auf einem Schirm objectiv gemacht, und tritt alsdann die Thermosäule an die Stelle dieses Schirms, so findet man in dem einen Centrum die Temperatur so niedrig, daſs die Multiplicator-Nadel nur um 0°,5 abgelenkt wird, in dem andern dagegen so hoch, daſs eine Abweichung von 3° erfolgt. Aehnliches wie beim Nelkenöl zeigt sich bei Lorbeer-, Anis-, Calmus- und Cassia-Oel, wogegen bei Lavendel-, Bergamott-, Citronen-Oel u. s. w. wie bei Wasser oder Luft, weil ihr Brechungsverhältniſs auch schwächer als das des Crownglases ist, beide Centra eine gleich niedrige Temperatur haben.

Wird die Doppelplatte aus Flint- und Crownglas mit einer von gewöhnlichen Spaltungsflächen begränzten, Kalk-

spathplatte vertauscht, so erhält man, unter Anwendung der erstgenannten Oele, deren Brechungsverhältnifs zwischen dem der ordentlichen und aufserordentlichen Strahlen im Kalkspath liegt, auch zwei Gruppen von Interferenz-Erscheinungen, welche jedoch nur von einander zu trennen sind, indem man ein Nicol'sches Prisma zwischen dem Interferenz-Apparat und der Thermosäule einschaltet. In dem einen Falle wurde (der schwarzen Mitte entsprechend) eine Ablenkung von 0'',25, im andern (entsprechend der weifsen Mitte) eine Abweichung von 0'',5 beobachtet, je nachdem der Hauptschnitt des Nicol'schen Prismas und der des Kalkspathrhomboëders um 90° gekreuzt oder einander parallel gerichtet waren. Das Centrum der Ringe hatte bei jeder Stellung des Nicols dieselbe niedrige Temperatur, wenn zwischen dem convexen Flintglase und dem Kalkspath eine derjenigen Substanzen eingeschaltet wurde, deren Brechungsverhältnifs geringer als das der aufserordentlichen Strahlen im Kalkspath ist.

4. Gangunterschied durch ungleiche Geschwindigkeit doppelt gebrochener Strahlen.

Zur Darstellung geradliniger Streifen mittelst Doppelbrechung im Polarisationsapparat eignen sich am besten zwei, den natürlichen Pyramidenflächen parallel geschnittene, Bergkrystallplatten, welche so über einander gelegt werden, dafs ihre Hauptschnitte einen Winkel von 90° mit einander bilden und die zwischen einen Glassatz und Turmalin oder einen Glassatz und Nicol eingeschaltet werden. Eine Linse liefert diese Streifen objectiv auf einen auffangenden Schirm oder die Thermosäule.

Von besonderem Interesse erschien es, auf diesem Gebiete auch die Qualität der aus der Interferenz hervorgehenden Wärmefarben zu untersuchen. Diese darzustellen, wurde ein Gypsblättchen zwischen zwei Nicol'schen Prismen (von 85^{mm} Länge und 42^{mm} Durchmesser) angebracht. Die Prüfung selbst geschah mittelst diathermaner Körper, z. B. farbiger Gläser, welche der Reihe nach vor der Ther-

mosäule aufgestellt wurden. Die Beobachtung ergab, daſs die durch den Polarisationsapparat und Gyps hindurchgegangenen Wärmestrahlen bei gleicher Quantität in verschiedenem Grade die Fähigkeit besitzen, eine und dieselbe diathermane Substanz zu durchdringen, je nachdem die Hauptschnitte des polarisirenden und analysirenden Nicols einander parallel oder rechtwinklig gekreuzt sind, und daſs beide Strahlengruppen sich von derjenigen unterscheiden, die bei einer Neigung des Nicols von 45° gegen einander auftritt und welche den Uebergang der einen Wärmefarbe in die ihr complementare bildet.

IX. *Ueber Selenacichlorür und Selensäure-Alaun; von Rudolph Weber.*

Obgleich Schwefel und Selen in ihrem chemischen Verhalten einander sehr nahe stehen, und viele analog zusammengesetzte Verbindungen bilden, so sind doch nicht alle die den Schwefelverbindungen entsprechenden Selenverbindungen darzustellen. Die den Polythionsäuren analogen Sauerstoffverbindungen des Selens z. B. sind bis jetzt nicht darstellbar, desgleichen sind die den Acichloriden des Schwefels entsprechenden Selenverbindungen noch nicht aufgefunden worden. Ein Product nur, daſs H. Rose [1]) bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Selenchlorür erhielt, kann als eine Verbindung von Selenacichlorid mit Schwefelacichlorid betrachtet werden, Berzelius [2]) sieht es als eine Verbindung des Chlorürs mit der Schwefelsäure an.

Aus einigen Versuchen, welche ich früher im Laboratorium des Hrn. Prof. Magnus anzustellen Gelegenheit

1) Pogg. Ann. Bd. 44, S. 315.

2) Lehrbuch Bd. 2, S. 219.

hatte, schien mir die Bildung eines Acichlorids des Selens wahrscheinlich, ich habe jetzt den Gegenstand genauer verfolgt und hoffe, dafs die Versuche, welche ich nun mittheilen werde, die Vermuthung bestätigen.

Erwärmt man in einem Glasröhrchen ein Gemisch von Selenchlorür $Se Cl^2$ und seleniger Säure, so entwickelt sich ein weifser Dampf, der zu einer klaren farblosen Flüssigkeit leicht condensirt wird. Nimmt man den Procefs in einem knieförmig gebogenen Glasrohre vor, dessen Enden zugeschmolzen sind, so läfst sich der Vorgang leicht verfolgen; das Gemisch im richtigen Verhältnisse kann sich vollständig in obige Flüssigkeit verwandeln, welche aus Selen, Chlor und Sauerstoff nach bestimmten Gewichtsverhältnissen verbunden besteht, also ein Selenacichlorür bildet. Bei der Darstellung dieses Körpers im reinen Zustande sind einige Bedingungen zu berücksichtigen; folgender Weg führt sicher und einfach zum Ziele.

Zunächst bereitet man sich trocknes Selenchlorür, leitet Chlorgas so lange über das in einer Kugelröhre erwärmte Selen bis das Product nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint, also frei von dem niederen Chlorid ist, schmilzt dann sogleich das Rohr zu. Die anzuwendende selenige Säure wird durch vorherige Sublimation von Wasser vollständig befreit.

In ein knieförmig gebogenes an einem Ende verschlossenes Glasrohr schüttet man nun zunächst das Chlorür und auf dieses etwa ein gleiches Volumen der Säure, verschmilzt dann den anderen Schenkel und erwärmt hierauf gelinde den Theil des Rohrs, wo die selenige Säure sich befindet, dann den unteren Theil. Sobald die Dämpfe des leichter flüchtigen Chlorürs die erhitzte Säure treffen, bilden sich weifse Nebel des Acichlorürs. Der Ueberschufs der selenigen Säure bleibt nach der Verflüchtigung des Chlorids zurück; das überdestillirte Acichlorür wird in den anderen Schenkel zurückgegossen, nochmals mit der selenigen Säure erwärmt und schliefslich davon abdestillirt. Die der ersten Destillation mit übergeführte geringe Menge

von Selenchlorür wird hierdurch mit seleniger Säure wieder in Berührung gebracht. Ein Ueberschufs von seleniger Säure mufs daher vorhanden seyn; das leichter flüchtige Acichlorür läfst sich leicht von derselben trennen, nicht aber vom überschüssigen Selenchlorür.

Auf diese Weise erhält man die Verbindung als eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit; sie raucht an feuchter Luft, hat 2,44 spec. Gewicht und siedet bei etwa 220° C. In Wasser ist sie leicht löslich und scheidet Spuren von Selen aus, besonders wenn sie etwas gelb gefärbt war; die Lösung enthält Salzsäure und selenige Säure. Zur Bestimmung des Chlors wurde eine in einem Glasröhrchen abgewogene Menge in Wasser gelöst, das Selen durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus der Flüssigkeit dann nach Entfernung des Gases mit schwefelsaurem Eisenoxyd die Salzsäure durch Silberlösung bestimmt. In die Lösung einer anderen Menge des Acichlorürs wurde längere Zeit Chlorgas geleitet und die gebildete Selensäure durch Chlorbarium gefällt.

Dabei ergaben:

0,979	Substanz	1,685	Chlorsilber
0,716	»	1,220	»
0,932	»	1,595	selensauren Baryt

woraus sich für 100 Theile ergiebt:

Chlor 42,56 — 42,03
Selen 48,37.

Die Zusammensetzung einer Verbindung von gleichen Atomen seleniger Säure und Selenchlorür auf 100 Theile berechnet, ergiebt:

Chlor	42,67
Selen	47,70
Sauerstoff	9,63
	100,00

welche Werthe dem gefundenen sehr nahe kommen, so dafs unsere Verbindung nach der Formel:

$$Se\,Cl_2 + Se\,O_2$$

zusammengesetzt zu betrachten ist. Diese Formel läſst sich auch schreiben:

$$2\,(Se\,Cl\,O)$$

dann wäre die Verbindung anzusehen als selenige Säure in der 1 Atom Sauerstoff durch Chlor oder als Selenchlorür in dem die Hälfte des Chlors durch Sauerstoff ersetzt wäre.

Das Selenacichlorür kann man demnach entweder ansehen als eine Verbindung des Chlorürs mit der selenigen Säure oder man betrachtet es als einen der selenigen Säure und dem Selenchlorür analog zusammengesetzten Körper in dem Chlor und Sauerstoff sich vertreten.

Da die Constitution der Körper überhaupt nur hypothetischer Natur ist, so läſst sich dieſs nicht endgültig entscheiden; einige Thatsachen indessen glaube ich lassen sich leichter deuten, wenn man hier die Hypothese der Substitutionen zu Grunde legt. Es ist eine sich stets wiederholende Erfahrung, daſs in einer Verbindung zweiter Ordnung jedes der Glieder durch einen analog sich verhaltenden Körper ersetzen läſst. In der Verbindung des Selenchlorürs mit der selenigen Säure müſste dann wohl die selenige Säure durch die derselben in vieler Beziehung ähnliche schweflige Säure ersetzt werden können; der Versuch zeigt indessen das Gegentheil, das Selenchlorür kann in der Atmosphäre von vollständig trockener schwefliger Säure erhitzt werden, ohne daſs eine Veränderung bemerkbar ist. Mit arseniger Säure lieſs sich gleichfalls keine Verbindung herstellen, es entstehen beim Erwärmen verschiedene Zersetzungsproducte, Chlorarsen etc. aber keine Verbindung beider. Da die selenige Säure durch andere Säuren sich nicht ersetzen läſst, so wird es wahrscheinlich, daſs beide Körper nicht als solche in dem Acichlorür vorhanden sind.

Das Selenacichlorür bildet sich ferner bei der Zersetzung des Selenchlorürs durch wenig Wasser und ist daher in der Flüssigkeit enthalten, welche beim Zerflieſsen des Chlorürs an feuchter Luft entsteht. Bei der Destillation derselben entweicht Salzsäure und es geht Acichlorid über; etwas

selenige Säure bleibt zurück. Zur Darstellung des Products ist indessen dieser Weg nicht geeignet.

Ein Selenacichlorid, welches mit Wasser zersetzt Selensäure liefert, also das Analogon der von Regnault entdeckten Chlorschwefelsäure habe ich nicht erhalten können.

Berzelius spricht die Vermuthung aus, dafs vielleicht selenige Säure und Chlor sich direct zu einem Acichloride verbinden; ich habe selenige Säure der Einwirkung des Chlors bei verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, habe aber dabei keine Veränderung derselben bemerken können; die Säure kann selbst im Chlorstrome sublimirt werden, ohne dafs eine Zersetzung eintritt. Vielleicht entsteht aber unter dem Einflusse des Sonnenlichtes eine Verbindung, ich habe darüber keine Versuche weiter angestellt.

Ein Acibromür habe ich nicht darstellen können. Brom und Selen haben wenig Verwandtschaft, das Bromür wird bekanntlich schon beim Erhitzen zum Theil in Brom und ein niederes Bromselen zerlegt; bei der Destillation von Bromür mit seleniger Säure erhält man deshalb nicht das analoge Acibromür.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorselen habe ich keine dem Acichlorür entsprechende Schwefelverbindung erhalten können; Salzsäure und Schwefelselen sind die Endproducte.

Selensäure-Alaun.

Die Salze der Schwefelsäure und der Selensäure sind nach Mitscherlich's Beobachtungen isomorph und gleichen sich so vollständig in ihren Eigenschaften, dafs sie nur nach der Zerlegung durch die Abscheidung des Selens von den schwefelsauren Salzen unterschieden werden können. Es liegt deshalb die Vermuthung nahe, dafs auch eine Reihe von Doppelsalzen der Selensäure sich wird erhalten lassen, und dafs die Glieder derselben den entsprechenden schwefelsauren Salzen analog zusammengesetzt und isomorph seyn werden.

Ich habe den Selensäure-Kali-Alaun in schönen dem

gewöhnlichen Alaun vollständig gleichen Krystallen erhalten und folgenden Weg zur Darstellung desselben eingeschlagen. Zur Bereitung der Selensäure wurde selenigsaures Natron mit Salpeter geschmolzen, das selensaure Alkali mit salpetersaurem Bleioxyd zerlegt und von diesem die Selensäure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Nachdem die verdünnte Säure durch Verdampfen concentrirt, wurde ein Viertel derselben mit kohlensaurem Kali neutralisirt, in der andern Menge reines Thonerdehydrat aufgelöst. In der vermischten Lösung bildeten sich dann durch freiwillige Verdunstung nach 14 bis 20 Tagen schöne Krystalle der Doppelverbindung. Die Krystallbildung erfordert Zeit; im Exsiccator bilden sich diese Krystalle weniger leicht, auch scheint das Erhitzen der Lösung für deren Bildung ungünstig zu wirken.

Die so erhaltenen Krystalle gleichen dem gewöhnlichen Alaun vollkommen, es sind Octaëder mit Würfel, zuweilen Andeutungen des Granatoëders, sie haben den Glanz der Alaunkrystalle und sind von diesen äufserlich nicht zu unterscheiden. In Wasser ist der Selenalaun leichter löslich als der gewöhnliche und verliert sein Krystallwasser leichter als dieser. Beim Erhitzen blähet er sich auf, es entweicht schon vor eintretender Glühhitze mit den letzten Antheilen Wasser ein Theil der Selensäure, zersetzt selenige Säure und Sauerstoff; bei schwacher Glühhitze wird die mit der Thonerde verbundene Selensäure vollständig ausgetrieben.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung des Salzes wurde die Selensäure durch Chlorbarium gefällt und dann Thonerde und Kali bestimmt.

Es ergaben: 1,204 Substanz 1,188 selensauren Baryt 0,109 Thonerde und 0,170 schwefelsaures Kali; geht man von der Formel

$$\dot{K}\,\dddot{Se} + \dddot{Al}\,\dddot{Se}_3 + 24\,\dot{H}$$

aus, so ergiebt sich im Vergleich mit den gefundenen Werthen:

	berechnet	gefunden
Selensäure	44,72	44,79
Thonerde	9,03	9,05
Kali	8,30	7,64
Wasser	37,95	
	100,00	

eine genügende Uebereinstimmung. Die Wasserbestimmung läfst sich der leichten Zersetzbarkeit wegen nicht sicher ausführen. Der Glühverlust beträgt 72,01 Proc., derselbe müfste nach der Rechnung 71,50 Proc. betragen unter der Voraussetzung, dafs $3\,\dddot{S}e$ und $24\,\dot{H}$ entweichen. Durch Wägen unter Terpentinöl habe ich nach der Reduction für das specifische Gewicht des Selenalauns 1,971 gefunden. Die Dichte des gewöhnlichen Alauns ist nach Kopp 1,724, das Verhältnifs der Atomvolume beider ergiebt sich hieraus wie 360 zu 344, also nahe gleiche Werthe, ein Resultat das bei dem Isomorphismus beider Salze zu erwarten war.

Schwefelsäure und Selensäure-Kali-Thonerde-Alaun haben demnach analoge Zusammensetzung, sie sind isomorph und unterscheiden sich nur durch verschiedene Löslichkeit und durch das specifische Gewicht. Eine vollständige Reihe dieser Alaune habe ich noch nicht dargestellt, indessen dürfte wohl kaum an der Existenz der übrigen Glieder zu zweifeln seyn; sehr wahrscheinlich wird sich dann auch eine Reihe von Doppelsalzen darstellen lassen, in denen selensaures Kali mit einem selensauren Salze aus der Magnesiagruppe verbunden ist.

X. *Vergiftung mit Coniin; mitgetheilt von A. Lipowitz in Posen.*

Dem Giftmord sind in unserm Jahrhundert durch Hülfe der Chemie mächtige und gefährliche Waffen in die Hand gegeben, welche unter richtiger Verwendung den Tod schnell und sicher herbeiführen. Oft sind diese Gifte organischer Natur und bestehen somit aus denselben einfachen Stoffen, welche den thierischen Organismus constituiren. Da ihre Wirkung häufig in den kleinsten Dosen tödtlich ist, und ihre Zersetzung im Organismus schnell erfolgt, d. h. da sie ihren bezeichnenden chemischen Charakter verlieren, so erfordert deren Auffindung nach dem Tode Sachkenntnifs und Uebung. Untersuchungen dieser Art sind meistens nicht einladend, und aufserdem erfolgt für viele Opfer an Zeit und Mühe eine kärgliche Belohnung nach der Medicinaltaxe vom Jahre 1815. Es ist daher anzunehmen, dafs sich Wenige aus Passion bei aller ihrer wissenschaftlichen Bildung die Geschicklichkeit und Erfahrung aneignen, um diese Untersuchungen pedantisch gewissenhaft und mit Beseitigung aller Zweifel an der Richtigkeit der Untersuchungsmethode, ausführen zu können. Wünschenswerth mufs es daher seyn, dafs Vergiftungsfälle, welche sich unter besondern Umständen zugetragen, und die entweder wegen der Seltenheit des verwendeten Giftes oder wegen der Schwierigkeit seiner Nachweisung und Auffindung wichtig sind, zur öffentlichen Kenntnifs gelangen. Mit Bezug hierauf theile ich den nachstehenden Fall einer Coniinvergiftung, so weit als das wissenschaftliche Interesse dabei ins Spiel kommt, mit. Das Geschichtliche dieser vermuthlichen Selbstvergiftung und das Nähere der gerichtlichen Untersuchung hingegen, welches nicht minder von Interesse zu seyn scheint, bin ich für den Augenblick nicht im Stande mitzutheilen, da die Acten der Untersuchung noch nicht ge-

schlossen sind; auch dürfte sie dann wohl an einem anderen Orte zu besprechen seyn.

Ich lasse das von mir abgegebene gerichtliche Gutachten, so weit sich dasselbe auf den Nachweis des Coniins bezieht, vorangehen, und habe die hauptsächlichsten Beobachtungen von mehr praktischem und wissenschaftlichem Werth in besonderen Noten beigegeben.

»Im Juli dieses Jahres erhielt ich eine grob zusammengezimmerte versiegelte und K. G. Posen signirte Kiste. In derselben befanden sich nachbenannte Gegenstände:

No. 1. Eine grofse drei Quart haltende Steinkrause, welche mit Papier tectirt und versiegelt war und worauf geschrieben stand:

»Hierin befindet sich der Magen, Dünndarm mit Speiseröhre der weiland verehelichten Apotheker K. aus B., sowie eine Glaskrause in welcher dieselben bis zum 4. Juli asservirt gewesen.

G. den 4. Juli 1859.

Dr. M.

W. Untersuchungsrichter — F. Actuar.

No. 2. Ein versiegeltes etwa zwei Loth haltendes Nönnchenfläschchen mit einer klaren wässerigen Flüssigkeit.

No. 3. Ein etwa ein Loth haltendes Nönnchengläschen mit einer gleichfalls weifsen klaren Flüssigkeit.

Sämmtliche Gegenstände waren mit dem Kgl. Kreisgerichtssiegel zu G. versiegelt, und es sollte der Inhalt der Gefäfse, ein jedes besonders für sich, untersucht werden.

Eine nähere Angabe, welche auf Gegenwart irgend eines bestimmten schädlichen oder giftigen Stoffes schliefsen liefs, fehlte, und es mufste somit die Untersuchung auf das Vorhandenseyn aller möglichen Gifte, scharfen oder ätzenden Stoffe, Bezug nehmen.

Da ich wegen einer Krankheit die Untersuchung nicht sogleich vornehmen konnte, so prüfte ich vorläufig die Haltbarkeit des Inhalts der Gefäfse.

Die Steinkrause No. 1 war unter dem Papier noch mit

Blase überbunden und enthielt die darauf bezeichneten Contenta, welche bereits in einem eigenthümlichen Zustand der Zersetzung begriffen waren, stark ammoniakalisch reagirten und einen Geruch hatten, der eine merkwürdige Verschiedenheit von sonst verwesenden oder faulenden thierischen Stoffen zeigte. Die Contenta befanden sich mit etwa einem Viertel trüber röthlicher und dicker Flüssigkeit auf dem Boden der Steinkrause und wogen zusammen 670 Gramm. In der Steinkrause und in der Mitte der Contenta stand eine leere ein halbes Quart grofse Glaskrause in einer geöffneten und leeren Ochsenblase. Dieses Glasgefäfs so wie die Blase wurden mit 1,000 CC. reinem starkem Alkohol von 0,850 spec. Gewicht innen und aufsen abgespült, und der Alkohol zu den Contentis in die Steinkruste gethan und gut durchgerührt. Die mit einer Thierblase überbundene Steinkrause wurde darauf in einem kühlen Keller aufbewahrt.

Die beiden Fläschchen No. 2 und 3 enthielten geistige ätherische Flüssigkeiten und konnten somit, ohne dafs eine Zersetzung derselben zu befürchten war, aufbewahrt werden.

Erst vierzehn Tage nach Empfang und Conservirung des Inhalts der Gefäfse konnte ich die Prüfung vornehmen.

Ich untersuchte zuerst den Inhalt der Steinkrause, welcher aus dem Darm, Magen und der Speiseröhre bestand. Die bereits vor der Uebergabe eingetretene starke Zersetzung dieser Theile, liefs auf den inneren Flächen derselben keine Einwirkung schärfer corrodirender Stoffe mehr erkennen. Sie wurden von mir in einer Porcellanschale sorgfältig mit einer gut gereinigten eisernen Scheere und einem Messer in kleine Stücke zerlegt. Darauf setzte ich bis zur sauren Reaction geprüfte Weinsäure zu, von welcher gegen 9 Gramm erforderlich waren.

Nachdem das Ganze dem Volumen nach in drei gleiche Theile getheilt war, wurde die erste Portion unter weiterem Zusatz von Alkohol in einem Glaskolben bei einer Temperatur von 65 bis 70° C. eine Stunde lang digerirt. Gleichzeitig hatte ich in den Glaskolben einige Stückchen Schwefel gethan, mit welchem in dem Fall, dafs Phosphor in Sub-

stanz zur Vergiftung gedient hätte, dieser nach der Digestion verbunden seyn mufste. Erkaltet brachte ich die Masse auf ein leinenes Seihetuch und wusch den Rückstand mit Alkohol von angegebenem spec. Gewicht nach. Die Schwefelstückchen, welche auf dem Seihetuch in den Contentis zurückgeblieben waren, wurden herausgenommen und auf Phosphor geprüft; dieser konnte jedoch nicht nachgewiesen werden [1]). Die gesammten sauren Flüssigkeiten wurden in einer Temperatur von 25 bis 40° C. in einer Porcellanschale und unter dauerndem Umrühren bis zur Verflüchtigung des Alkohols eingedampft. Der saure Rückstand ward darauf mit destillirtem Wasser so weit versetzt, dafs eine Filtration möglich wurde, um Fett und unlösliche organische Substanz zu trennen. Zu dem etwa 150 CC. betragenden hellbraunen Filtrat, gab ich so viel gebrannte Magnesia hinzu, dafs die saure Reaction verschwunden war und die Magnesia vorwaltete. Das Ganze wurde hierauf in eine tubulirte Glasretorte mit Platindraht gebracht und unter Vorlage eines gläsernen Kühlapparates vorsichtig einer langsamen Destillation unterworfen [2]).

1) Das Verfahren nach Mitscherlich, Phosphor durch den im Dunkeln leuchtenden Dampf zu erkennen, konnte wegen Anwesenheit von Alkohol keinen Erfolg haben. Es dürfte überhaupt beim Nachweis von Phosphor in Substanz wohl anzurathen seyn, nie die gleichzeitige Behandlung mit Schwefelstückchen zu unterlassen; zumal ich beobachtet habe, dafs bei stark in Verwesung und Fäulnifs übergegangenen thierischen Weichtheilen, denen Phosphorpartikelchen beigemengt waren, zuweilen das Leuchten des Dampfes im abgekühlten Glasrohr nicht eintrat, wohl aber der Schwefel mit dem Phosphor verbunden war.

2) Durch die lange andauernde Filtration des sauren Auszuges und dessen Aussüfsung wurde ich bewogen mit dem letzten Drittel der reservirten Contenta nachstehende Versuche zu machen. Ich behandelte dieses Drittel, so wie im Gutachten angegeben, mit Alkohol und Weinsteinsäure und theilte nach der Extraction und Verdunstung des Alkohols den erhaltenen Rückstand in zwei gleiche Theile. Den einen Theil verwendete ich nach Zugabe der nöthigen Wassermenge und Magnesia sofort zur Destillation. Ich erhielt hiervon ein bis gegen Ende der Destillation, welche unter starken Stöfsen in dem hohen Kolben trotz eingelegter Platindrähte stattfand, ein milchichtes ammoniakalisch reagirendes Destillat, welches

Das Destillat fractionirt aufgefangen, zeigte bis gegen Ende der Destillation und bis mehr als zwei Drittel der Flüssigkeit abgezogen war, eine starke, ammoniakalische, durch den Geruch wahrnehmbare Reaction. Die ersten 25 bis 30 CC., welche übergegangen waren, gaben eine weifsliche opalisirende Flüssigkeit von eigenthümlichem ammoniakalischem Geruch; während die später abgebrochenen

dreimal mit Aether behandelt wurde. Die Aetherauszüge hinterliefsen beim Verdunsten neben einer wässerigen Flüssigkeit, kleine ölige Tropfen, welche mich überraschten, indem ich sie dem Ansehen nach für Coniin zu halten berechtigt war. Bei näherer Prüfung ergab sich jedoch, dafs diese leicht in Aether und Alkohol löslichen acht Tropfen neutral reagirten, und nachdem sie mehrmals mit Alkohol und Aether behandelt waren, keinen Geruch zeigten und ebenso wenig eine Coniinreaction gaben. Die wässerige Flüssigkeit zeigte hingegen deutliche, jedoch sehr schwache Reaction auf Coniin. Diese öligen Tropfen waren aufserdem leicht flüchtig, indem sie in Glasschälchen über Schwefelsäure über Nacht verschwunden waren, und der ganzen Oberfläche der Schwefelsäure und dem damit benetzten Rand des Porcellangefäfses eine dunkle Färbung mitgetheilt hatten. Ich habe diese Oeltröpchen bei der Destillation zersetzter thierischer Substanzen nach der Behandlung mit Säure schon öfter beobachtet, jedoch noch keine Zeit gefunden sie näher zu untersuchen. Von Dr. Ludwig und A. Kromeyer (Archiv der Pharmacie Bd. 97) wurde bei der Destillation der Eingeweide einer fünf Monate alten Leiche, eine blättrige krystallinische Fettmasse von starkem Leichengeruch erhalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs zwischen dem von mir beobachteten neutralen Oelstoff und jener Fettmasse ein Connex stattfindet, und diese nur durch Oxydationsmetamorphosen hervorgerufen ist und deren Endproduct der Metamorphose vielleicht jenes Fettwachs ist, welches Fourcroy als er nach Salpeter die Kirchhöfe umwühlte fand, und das später von Chevreul für verseiftes Menschenfett gehalten wurde.

Den anderen Theil des einen Drittels der Contenta behandelte ich genau nach der im Gutachten angegebenen Methode und erhielt in dem Destillate eine dem ersten Theil gegenüber weit überwiegende Menge Coniin, welche in der nach der Aetherverdunstung zurückgebliebenen wässerigen Flüssigkeit aufgelöst war. Keine Oeltröpfchen, sondern nur eine den Coniinspuren entsprechende ölige Schicht fand sich auf der Flüssigkeit vor. Vollkommen deutlich und sicher konnte ich hiermit alle Reactionserscheinungen hervorbringen. Sonach dürfte es wohl nicht rathsam seyn, das Abfiltriren des Magmas zu unterlassen.

Destillate immer heller und zuletzt ganz klar waren und rein ammoniakalisch rochen.

Wenn auf Gegenwart eines flüchtigen organischen Alkaloïds von basischer Eigenschaft zu schliefsen war, so mufste dasselbe in den nach einander erhaltenen Destillaten vorhanden seyn. Da die bekannten flüchtigen und giftigen Alkaloïde: Nicotin und Coniin sich durch Aether aus einer wäfsrigen Lösung abscheiden lassen, so unterwarf ich die einzelnen Destillate dieser Behandlung.

Die zuerst übergegangene weifsliche opalisirende Flüssigkeit behandelte ich drei Mal mit reinem Aether. Sodann wurde das Ganze nach und nach in einer mit einem Glashahn versehenen Bürette zum Abscheiden gebracht und die wäfsrige Lösung zuerst durch Ablassen von der Aetherlösung getrennt. Die Aetherlösung in einer Glasschale blieb der Selbstverdampfung überlassen und hinterliefs eine schwach milchichte opalisirende wäfsrige Flüssigkeit, welche etwa 12 bis 15 Tropfen betrug.

Diese Flüssigkeit zeigte einen eigenthümlichen scharfen Geruch, welcher an Mäuseharn und Schierling erinnerte und Curcumapapier röthete. Mit einer für diesen Zweck besonders geeigneten kleinen Pipette [1]), welche die Entnahme halber und einzelner Tropfen gestattete, nahm ich zu den nachstehenden Versuchen, jedesmal ungefähr zwei Tropfen ab und versetzte sie in kleinen Probirgläsern mit einigen Tropfen destillirtem Wasser.

1) Zum Aufnehmen geringer Spuren von Flüssigkeiten aus Flaschen, Schälchen, Wunden u. dgl. habe ich mir folgende Art Pipette construirt. Ich nehme ein etwa 3 bis 4 Millim. im Durchmesser haltendes an einem Ende zu einer feinen offenen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen, stecke es mit seiner weiten Oeffnung in ein etwa 6 bis 8 Centim. langes Gummiröhrchen und verschliefse diefs am anderen Ende luftdicht mit einem kurzen Stückchen massiver Glasröhre. Hält man die Pipette zwischen dem Zeigefinger und Daumen der rechten Hand, so kann man dem Gummiröhrchen jeden stärkeren oder schwächeren Druck geben und beliebige Mengen Flüssigkeit aufsaugen, und in andere Gefäfse übertragen.

a) Zu einem Probirgläschen machte ich einen Zusatz von einer in Jodkali bereiteten Jodlösung, wobei sich eine reine kermesfarbige Trübung und ein ähnlicher Niederschlag einstellte.

b) Zu einer Portion wurde tropfenweise Chlorwasser gesetzt, und die Flüssigkeit wurde fast milchicht weiſs getrübt.

c) Goldchlorid und Platinchlorid brachten, das erstere einen hellgelben, das letztere einen etwas dunkleren Niederschlag hervor.

d) Eine Auflösung von Probeflüssigkeit aus Molybdänsäure in Weinsteinsäure erzeugte einen weiſsen sich schnell absetzenden starken Niederschlag [1]).

e) Wurde zu einer Portion Gerbstofflösung gesetzt, so trübte sich diese weiſslich und setzte einen Niederschlag ab.

Der Rest der Flüssigkeit im Glasschälchen, wurde mit einer schwachen Lösung von Oxalsäure bis zur sauren Reaction versetzt, und dann über Schwefelsäure unter einer Glasglocke der Austrocknung überlassen [2]). Nachdem diese

1) Eine Auflösung von einem Theil Molybdänsäure und einem Theil Weinsteinsäure in zwanzig Theilen Wasser, welche eine weder durch Säuren noch durch Erwärmen fällbare Flüssigkeit liefert, fällt die Alkaloide aus ihren *nicht zu sauren* Auflösungen flockig oder pulverig. Hingegen werden von ihr weder die neutralen oder sauren Alkalisalze (schwefelsaures oder oxalsaures Ammon) noch die Lösung der Kohlenhydrate, der Glycoside, Alkohole, Harnstoff, Amygdalin und andere gefällt.

Ein auffallendes Verhalten zeigt diese Auflösung zu Gerbsäure, Gallussäure und Pyrogallussäure, deren Lösungen noch bei groſser Verdünnung gelb, bei etwas concentrirter hingegen tief dunkelbierbraun gefärbt werden und beim Schütteln einen gelb rhabarberfarbigen Schaum geben. Alkalisch reagirende Gerbsäurelösungen, welche an sich schon dunkel sind, werden noch dunkler gefärbt; in *sauren Auflösungen* aber, in welchen Eisenoxydsalze keine Reaction hervorbringen, erzeugt die Weinsteinsäure-Molybdänsäurelösung eine höchst auffallende Färbung.

2) Die nach der Aetherverdünstung erhaltenen wässerigen Coniinlösungen, auf denen öfter ein dünnes wie geronnenes Oel aussehendes Häutchen vorhanden ist, empfehle ich nie über Schwefelsäure zumal unter Mitanwendung der Luftpumpe zu behandeln. Das flüchtige basische Coniin ...ie Neigung sich ebenso schnell mit der Schwefelsäure zu verbinden,

erfolgt war, konnte kein Geruch an der kleinen krystallinischen Menge wahrgenommen werden, welcher hingegen sofort hervortrat, wenn Natronlauge bis zur Alkalität zugesetzt wurde, und dann noch reiner schierlingsartiger hervorstach. Es konnte dieser Geruch abwechselnd durch Sättigung mit Säure zum Verschwinden und auf Zusatz von Natronlauge wieder hervorgebracht werden.

Hiernach unterlag es keinem Zweifel, da alle prägnanten Eigenschaften des Coniins trotz der geringen Menge desselben deutlich und ohne die Möglichkeit einer Verwechslung mit anderen Stoffen nachgewiesen waren, dafs Coniin oder ein dieses enthaltende Präparat in den Contentis anwesend seyn mufste.

Nachdem die folgenden Destillate in gleicher Art mit Aether behandelt und dieser verdunstet war, hinterliefsen sie keinen bemerkbaren auf Gegenwart von Coniin hindeutenden Rückstand und konnte auch keine darauf hinweisende Reaction mit Curcumapapier, Jod und Chlorwasser u. s. w. erreicht werden.

Zu den verschiedenen Prüfungen und Untersuchungen war die kleine aus dem ersten Drittel der Contenta gewonnene Quantität Coniin verbraucht worden. Es wurde daher, um dem Gutachten das Gift in Substanz beizulegen, aus der zweiten Portion der in Alkohol conservirten Contenta das Coniin in gleicher Weise, wie vorher

als die Verdunstung des Wassers stattfindet, und es sind, zumal bei so minutiösen Mengen, alle Verlüste zu vermeiden. Ich habe daher keine Coniin enthaltende Flüssigkeit durch Verflüchtigung der wässerigen Theile über Schwefelsäure concentrirt und würde in diesem Fall höchstens neutrales Chlorcalcium zur Austrocknung empfehlen Ich sättige alle erhaltenen Coniin haltigen Flüssigkeiten sofort mit Oxalsäurelösung und bewirke dann die Concentration und Trocknung über Schwefelsäure. Durch Abwaschen mit Aether reinige ich die Salzmasse von dem anhängenden thierischen Geruch und durch Auflösung in Alkohol trenne ich das darin unlösliche oxalsaure Ammon. Ueberhaupt ist zu berücksichtigen, dafs Coniin sowohl als Nicotin in ihren wässerigen Lösungen sehr schnell, und besonders in warmer Sommertemperatur, zu einer Ammoniakbildung neigen.

angegeben, hergestellt. Nach der Behandlung mit Aether und Verdampfung desselben wurde der Rückstand mit Oxalsäure in Glasschälchen gesättigt und über Schwefelsäure eingetrocknet. Das Trockne wurde mit Alkohol aufgenommen, wodurch oxalsaures Ammon ungelöst zurückblieb, und die alkoholische Lösung nochmals im Uhrglase verdampft. Es wurde in dieser Form als oxalsaures Coniin mit Aether gewaschen zwischen zwei Glasplatten verschlossen, dem Berichte beigelegt.

Ich schätze die ganze Menge des Giftes, welches in dem mir übergebenem Magen, Darm und Speiseröhre der K. noch unzersetzt enthalten war und zur chemischen Abscheidung gelangte auf höchstens zwei Tropfen; und diefs ist auch der Grund, weshalb ich dasselbe im ungebundenen reinen Zustande dem Gutachten nicht beilegen konnte. Einmal würde es wegen seiner geringen Menge und Flüchtigkeit in so kleiner Quantität verschwinden, und dann würde es sich auch bei längerer Aufbewahrung zersetzt haben, während es in der vorliegenden Form als Salz trocken aufbewahrt sich hält und jeden Augenblick durch Zusatz von etwas alkalischer Lauge frei gemacht werden kann und sich dann auch dem Laien durch seinen bezeichnenden Geruch als Coniin documentirt.

Der vorliegende Fall ist chemisch wissenschaftlich von Interesse und bildet ein Seitenstück zu dem Bocarmé'schen Processe im Jahre 1853 in Belgien. Die Untersuchung wurde daher von mir, als ich im Laufe derselben die Vermuthung von der Anwesenheit eines flüchtigen Alkaloïds gewonnen hatte, um jede Täuschung zu vermeiden, mit aller möglichen Vorsicht, Sorgfalt und Aufwand von Zeit ausgeführt. Ich habe, um das Coniin zu manifestiren, eine Menge vergleichender Versuche und Untersuchungen angestellt und dazu besonders den dritten reservirten Theil der Contenta verwendet. Die Resultate waren geeignet jeden Schein einer Selbsttäuschung zu beseitigen und ich unterlasse ihre Aufführung, weil sie nur ein wissenschaftliches Interesse haben, und nichts zur gröfseren Motivirung

beitragen können. Wenn gleich nach Auffindung eines so giftigen Stoffes die Gegenwart eines zweiten Giftes nicht zu vermuthen stand, so mufste der Vollständigkeit wegen die Prüfung auf fixe giftige Alkaloïde und metallische Gifte ebenfalls vorgenommen werden.

Eine weitere verdächtige oder giftige Substanz war aber nicht aufzufinden, weshalb ich es unterlasse das Ende des Berichts, welcher in der Hauptsache erledigt ist, folgen zu lassen. Ich bemerke nur noch, dafs der Inhalt der unter No. 2 und 3 aufgeführten Fläschchen, der eine reiner Aether und der andere *Eau de Cologne* war.

Nachtrag. Zur Extraction der Contenta, wende ich, wie auch Stas empfiehlt, Weinsteinsäure mit Alkohol, und nicht Chlorwasserstoffsäure an, weil ich bei vergleichenden Versuchen durch Weinsteinsäure eine gröfsere Ausbeute von Alkaloïd als durch Salzsäure erhielt. Hingegen nehme ich zum Abscheiden des Alkaloïds aus der sauren Lösung, nach Wittstock, gebrannte Magnesia, welche entschieden geringere Neigung hat, in der Hitze die oft kleine Menge des abzuscheidenden Alkaloïds zu zersetzen, als Natronlauge, wovon ich mich im Jahre 1856 bei Untersuchung eines mit gebranntem Stechapfelsamen versetzten gebrannten Kaffees, welcher zu einer Vergiftung benutzt worden war, überzeugte.

Besonders empfehle ich, bei Aufsuchung der fixen Alkaloïde das Mikroskop fleifsig zu Hülfe zu ziehen; es ist in der Hand des Geübten ein kostbares Instrument, wodurch man oft viel Zeit ersparen kann und gröfsere Sicherheit und Gewifsheit bei Beurtheilung der Resultate gewinnt.

XI. *Ueber einige optische Eigenschaften des Phosphors; von Dr. I. H. Gladstone und Ehrwürden T. P. Dale.*

(*Philosoph, Magaz. Vol. XVIII, p.* 30.)

Zu den in unserer Arbeit über den Einfluſs der Temperatur auf die Brechung des Lichts [1]) untersuchten Körpern gehörte auch der Phosphor, und die Erscheinungen die dieser elementare Körper darbot, waren so merkwürdig, daſs wir ihn seitdem näher und in Bezug auf andere optische Eigenschaften untersuchten.

Der Phosphor steht im Rufe äuſserst lichtbrechend zu seyn; denn die ihm beigelegten Indices 2,125 und 2,224 werden nur von dem des Diamants, 2,439, und den für noch höher gehaltenen des Realgars und des chromsauren Bleioxyds übertroffen. Unglücklicherweise ist jedoch bei diesen Bestimmungen am Phosphor nicht angegeben, welcher Theil des Spectrums gemessen ward und welche Temperatur dabei stattfand, was zu wissen doch so wesentlich ist.

Unsere Messungen, gemacht mit dem Instrument des Hrn. Baden-Powell, gaben für den Brechungsindex des starren Phosphors bei 25° C.

Linie *A*	Linie *D*	Ende des Violetten
2,1059	2,1442	2,3097

Wegen der, späterhin zu erwähnenden, besonderen Schwierigkeit die festen Linien durch Phosphor zu sehen, ist es unmöglich zu sagen, ob die äuſserste Gränze des sichtbaren Spectrums genau mit *H* zusammenfalle oder nicht.

Die obigen Zahlen ergeben nicht nur ein sehr hohes Brechungsvermögen, sondern auch eine noch nicht vorgekommene Dispersion.

Angenommen, *H* sey das Ende des Violetten, gaben sie:

Länge des Spectrums $\mu_H - \mu_A = 0,2038$

Dispersionsvermögen $\frac{\mu_H - \mu_A}{\mu_D - 1} = 0,1781.$

1) *Phil. Tr.* 1858 *p.* 887. (Sie wird nächstens in den Annal. erscheinen).

Das durch Schwefelkohlenstoff gesehene Spectrum ist nicht halb so lang als dieses, da $\mu_H - \mu_A$ bei derselben Temperatur nur 0,0906 ist. Das Dispersionsvermögen ist 0,1460. Auch das Cassiaöl wird in dieser Beziehung vom Phosphor übertroffen, und die einzigen Substanzen, welche man als seine Rivale zu betrachten hat, sind Realgar und chromsaures Bleioxyd, denn diesen hat man die kaum glaublichen Dispersionsvermögen 0,255 und 0,3 beigelegt. Seltsam genug, haben die bisher veröffentlichten Messungen des durch Phosphor gesehenen Spectrums dasselbe nur wenig länger als das des Schwefelkohlenstoffs ergeben, und folglich das Dispersionsvermögen bedeutend geringer.

Flüssiger Phosphor. Die Bestimmung des Refractions- und des Dispersionsvermögens war beim flüssigen Phosphor mit einiger Schwierigkeit verknüpft, nicht allein wegen seiner Entzündlichkeit im geschmolzenen Zustand, sondern auch weil er den Kitt des hohlen Prismas angriff und dasselbe leck machte. Nach mehren Versuchen erwies sich Gyps als ein wirksames Mittel dasselbe dicht zu machen. Folgendes waren die Refractionsindices bei 30° C.

A	*D*	*F*	*G*	Ende d. Violetten
2,0389	2,0746	2,1201	2,1710	2,2267

Diese Zahlen ergeben eine bedeutende Abnahme im Refractions- und im Dispersationsvermögen. Der Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand ist auch mit einer bedeutenden Verringerung der Dichtigkeit verknüpft und das Verhältniss zwischen der Dichtigkeit und der mittleren Brechung, $\mu_D - 1$, ist bei weitem nicht gleich in beiden Zuständen. So wurde in dem bereits erwähnten Aufsatz der Refractionsindex des dicht vor der Linie *D* liegenden orangefarbenen Strahls für den starren Phosphor bei 35° C. = 2,1168 und für den flüssigen bei derselben Temperatur = 2,0709 gefunden. Das spec. Gewicht des Phosphors in beiden Zuständen bei etwa 35° C. wurde nachher bestimmt. Folgende Tafel zeigt den Quotienten der Division des spec. Gewichts durch die mittlere Brechung, d. h. den Refractionsindex minus eins.

Bei 35° C.	Mittlere Brechung	Specifisches Gewicht	Brechungsvermögen
Starrer Phosphor	1,1168	1,823	1632
flüssiger »	1,0709	1,763	1646

Aus den obigen Indices für den geschmolzenen Phosphor lassen sich folgende Zahlen berechnen

Länge des Spectrums = 0,1878
Dispersionsvermögen = 0,1745

Diese Zahlen sind bedeutend kleiner als die beim starren Phosphor erhaltenen, und in der That scheint die Abnahme der Dispersion verhältnifsmäfsig gröfser zu seyn als die der Refraction. Bevor indefs *H* nicht gemessen ist, fehlen die Data zu einer genauen Bestimmung dieses Gegenstandes.

Wie bei anderen Flüssigkeiten nimmt auch beim geschmolzenen Phosphor der Brechungsindex mit der Temperatur ab. Unsere früheren Beobachtungen über den orangefarbenen Strahl dicht vor der festen Linie *D* führte zur Bildung der folgenden Tafel:

Temperatur	Brechungsindex	Abnahme für 5° C.
30° C.	2,0741	
35	2,0709	0,0032
40	2,0677	0,0032
45	2,0640	0,0037
50	2,0603	0,0037
55	2,0557	0,0046
60	2,0515	0,0042
65	2,0473	0,0042
70	2,0422	0,0051.

Die Abnahme (*Sensitiveness*) wächst offenbar mit steigender Temperatur, und ist weit gröfser als bei irgend einer anderen von uns untersuchten Substanz, mit alleiniger Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs, wo sie ungefähr ebenso grofs ist. Der Einflufs von Temperaturveränderungen auf die Dispersion konnte nicht genau bestimmt werden.

Phosphor löst sich bekanntlich äufserst leicht in Schwefelkohlenstoff. Eine gesättigte Lösung ist fast so lichtbrechend und farbenzerstreuend wie geschmolzener Phosphor selbst;

an einer nicht ganz gesättigten wurden nämlich folgende Beobachtungen gemacht:

Aeufserstes Roth	Gelber Strahl	Ende des Violetten
1,980	2,013	2,205.

Diese Zahlen sind nicht sehr zuverlässig, besonders beim brechbareren Ende des Spectrums. Bei einer etwas schwächeren und deshalb besser zu handhabenden Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff wurden folgende Indices erhalten:

A	*B*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
1,9209	1,9314	1,9527	1,9744	1,9941	2,0361	2,0746

aus welchen sich berechnen läfst:

Länge des Spectrums = 0,1537
Dispersionsvermögen 0,1613

Die Winkelmessungen, aus welchen diese Indices berechnet wurden, gingen nur bis zu Minuten, da die von der Temperatur herrührenden Schwankungen eine gröfsere Genauigkeit werthlos machten. Ein anderes und ernsteres Hindernifs entspringt aus der Undeutlichkeit des durch den Phosphor gesehenen Spectrums, welche die Erkennung der festen Linien sehr schwierig macht. Es ist nicht leicht, den Grund derselben anzugeben; sie rührt nicht her von der Gröfse der Brechung oder Dispersion, und wenn auch die starke Abnahme (*sensitiveness*) sie zum Theil erklären mag, so erklärt dieselbe sie doch sicher nicht ganz. Sie ist unabhängig von dem mehr oder weniger krystallinischen Zustand des starren Phosphors und von der Gegenwart von starrem Phosphor in dem geschmolzenen; denn man beobachtet sie auch in einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, welche natürlich ganz klar erhalten werden kann. Sonderbar ist es zu sehen, wie durch successiven Zusatz von Phosphor zum Schwefelkohlenstoff die ursprünglich scharfen Linien immer mehr und mehr wolkig werden. Wir sind geneigt diese Undeutlichkeit eher einer schwachen Opalescenz zuzuschreiben, veranlafst durch ein Lichtbündel, welches ein wenig des Phosphors in jenen allotropischen Zustand versetzt, worin er nicht bei so niedriger Temperatur

schmilzt und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, auch daher den starren Zustand annimmt, während der Beobachter nach den Strahlen schaut.

Der untersuchte Phosphor war farblos, da er unter Wasser mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt worden war. Der gewöhnliche gelbliche Phosphor, abweichend von den meisten gelben Substanzen, absorbirt die äufsersten rothen Strahlen und läfst die blauen durch, ohne Zweifel sehr geschwächt. Diefs scheint um so bemerkenswerther zu seyn, wenn wir uns erinnern, dafs eine andere Form dieses Elements die rothen Strahlen reflectirt und die übrigen absorbirt.

Phosphorflamme. Eine starke Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff wurde in einer Lampe verbrannt. Die intensive weifse Flamme, welche entstand, lieferte ein Spectrum, welches sich etwa von der festen Linie *a* des Sonnenspectrums bis zum äufsersten Violett erstreckte, aber vollkommen frei von dunklen Linien oder Streifen war.

XII. *Ueber die Dampfdichte einer gewissen Anzahl Mineralsubstanzen;*
von H. Sainte-Claire-Deville und L. Troost.

(*Compt. rend. T. XLV, p.* 821. Auszug.)

Die Bestimmung der Dampfdichten nach dem Verfahren des Hrn. Dumas läfst sich mit sehr grofser Leichtigkeit bewerkstelligen, sobald die Flüchtigkeit der Körper, die man untersucht, die Anwendung eines Oelbades und eines Glasgefäfses gestattet. In diesen Fällen ist die Operation so einfach und rasch, dafs sie in allen Laboratorien, in welchen man sich mit organischer Chemie beschäftigt, täglich ausgeführt wird. Nicht so verhält es sich mit einer grofsen Anzahl Mineralsubstanzen, die fast immer sehr hohen

Siedpunkt haben, und daher nur selten in einem Oelbade und in einem Glasgefäfs, welches schon in niedriger Temperatur schmilzt oder wenigstens erweicht, verflüchtigt werden können. Bei Aufsuchung eines Verfahrens, welches allgemein anwendbar wäre auf alle, selbst sehr schwerflüchtige Substanzen, deren Dampfdichte zu kennen so interessant seyn würde, mufsten uns zuvor zwei Fragen beschäftigen, eine in Betreff der Natur des Bades, welches die Wärme fortleitet, und die andere in Betreff der Natur des Gefäfses, worin die untersuchte Substanz verdampfen soll.

Eine grofse Anzahl Versuche, welche wir mit verschiedenen gewöhnlichen und bei niedriger Temperatur siedenden Substanzen anstellten, hat uns gezeigt, dafs nichts leichter ist als sich constante Temperaturen zu verschaffen, dadurch dafs man Luftthermometer in den Dampf taucht, unter gewissen Vorsichtsmaafsregeln, um den Einflufs der Wärme des Ofens und der Temperatur der umgebenden Luft abzuhalten. Die Einrichtung unserer Apparate vernichtet diese Fehlerquelle gänzlich. Zu denjenigen Versuchen, bei welchen man Glasgefäfse anwenden kann, erschienen uns als die geeignetsten Substanzen: der Dampf des Quecksilbers, welches nach den Versuchen des Hrn. Regnault bei 350° C. siedet, und der Dampf des Schwefels, dessen Siedpunkt Hr. Dumas auf 440° festgesetzt hat. In beiden Fällen [1]) bedient man sich eines selben Apparats, bestehend aus einer Quecksilberflasche, deren Hals man abgeschnitten hat, so dafs sie einen blofs unten verschlossenen Cylinder darstellt. Im Innern befinden sich zwei Diaphragmen mit Löchern, zwischen welchen der Ballon in einer Höhe von 6 bis 8 Centimetern über dem Boden der Flasche gehalten wird. Kleine cylindrische Plat-

1) Der Schwefel greift die Eisengefäfse durchaus nicht an; nur bedecken sich unsere Diaphragmen mit einer Art von gelbem Hammerschlag, welcher, wie Magnetkies, die Zusammensetzung Fe_3S_4 hat. Diefs bestätigt die Analysen und die Ansicht des Hrn. G. Wertheim in seiner Doctor-Dissertation, woraus hervorgeht, dafs der Magnetkies durch die Formel Fe_3S_4 ausgedrückt wird.

ten, parallel den Wänden der Flasche gehalten, bilden Schirme (*matelas de vapeur*), welche jeden Einfluſs sowohl der überschüssigen Wärme des Ofens, als der Berührung der umgebenden Luft fortnehmen. Oben ist der Apparat verschlossen, durch eine guſseiserne Platte, versehen mit zwei Löchern, von denen das eine den ausgezogenen Hals des Ballons durchläſst und der andere den Stiel des Luftthermometers, welcher nicht graduirt zu seyn braucht, weil er nur dazu dient, die Festigkeit der Temperatur zu erweisen [1]). Ein Eisenrohr von 2 Centim. Durchmesser ist möglichst hoch auf die Quecksilberfläche geschraubt, damit an seinem Ursprung zwischen seiner Oeffnung und dem Anfang des Kolbenhalses ein lothrechter Abstand von wenigstens 8 Centim. vorhanden sey. Wenn man mit Schwefel operirt, ist es gut den Apparat durch ein auf dem ersten befestigtes dickeres Eisenrohr zu verlängern, damit der Schwefeldampf sich darin verdichte und der flüssige Schwefel sich dergestalt erkalte, daſs er auſserhalb des Apparats abflieſst, ohne Feuer zu fangen. Die Operation läſst sich leicht bewerkstelligen und es würde zu weit führen, hier alle Details anzugeben, die in unserer Abhandlung beschrieben sind. Insgemein destilliren wir 1 Kilogrm. Schwefel und 1 bis 2 Kilogrm. Quecksilber. Ob der Versuch zu Ende sey, erfährt man, wenn die Spitze des Ballons, die man durch ein Stück brennender Holzkohle heiſs erhält, keine Dämpfe mehr entweichen läſst. Wir geben hier die durch dieses Verfahren erhaltenen Dampfdichten.

Das reine *Aluminiumchlorür* verflüchtigt sich leicht und hinterläſst nur einen unbedeutenden, obwohl voluminösen Rückstand. Es gab uns folgende Zahlen, entsprechend der Formel $Al_2Cl_3 = 2$ Volumen.

In Quecksilberdampf von 350° C.

9,38 9,32 Mittel 9,35

1) Bei unseren letzten Versuchen haben wir dieſs Thermometer fortgelassen, da es nur zur Controle gedient hatte und bei gut geleiteten Versuchen niemals schwankte.

In Schwefeldampf von 440° C. [1])

9,34 9,33 9,37 Mittel 9,34.

Die berechnete Dichte ist 9,31.

Das *Eisensesquichlorür* hat eine Dampfdichte entsprechend der Formel $Fe_2\,Cl_3 = 2$ Volumen.

In Schwefeldampf von 440°

11,42 11,37 Mittel 11,39.

Die berechnete Dichte ist 11,25.

Das im Ballon rückständige Eisenchlorür krystallisirt in grofsen sechsseitigen Tafeln von sehr reichem Granatroth im Durchsehen, und von Cantharidengrün beim Daraufsehen. Das Aluminiumchlorür scheint dieselbe Form zu haben und zeigt überdiefs Pyramidenflächen, welche die Symmetrie des Rhomboëdrischen Systems besitzen; es ist ein sehr schöner Körper, seine Krystalle sind vollkommen durchsichtig und ganz farblos.

Das *Quecksilberchlorür*, mit dem wir experimentirten, obwohl seine Dampfdichte schon von Mitscherlich beobachtet ward, hat uns die Zahl 8,21 gegeben, statt der theoretischen 8,15, entsprechend der Formel $Hg_2\,Cl = 4$ Volumen.

Hr. Mitscherlich fand 8,35. Es war eine vortreffliche Verification, die wir nicht unterlassen durften, mit unserem Verfahren vorzunehmen.

Wir geben noch die Dampfdichte des *Chlorzirkoniums* als recht sonderbares Beispiel, um zu zeigen, wie wichtig dieses Datum ist zur Feststellung der Analogien und demgemäfs der chemischen Formeln.

Wir fanden für das Chlorzirkonium, in Schwefeldampf erhitzt, die Zahlen

8,10 8,21 Mittel 8,15.

Die bisjetzt angenommene Formel ist $Zr\,Cl_3$ oder in Zahlen 174,5. Da, nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz,

1) Wir haben diese von Hrn. Dumas bestimmte Ziffer angenommen. Unsere Versuche führten zu einer etwas höheren, jedoch nur sehr wenig verschiedenen Zahl.

die Dampfdichten (bis auf einen einfachen Factor, der immer $\frac{1}{2}$, 1 oder 2 ist) genau proportional sind den Aequivalenten, so folgt, dafs das Product der Multiplication des Aequivalents 174,5 in die Dichte des Wasserstoffs 0,0692, nämlich 12, zufolge der gewöhnlichen Regel gleich seyn mufs entweder direct der durch den Versuch gefundenen Zahl, oder der Hälfte oder dem Doppelten derselben; man sieht sogleich, dafs es zwei Dritteln derselben gleich ist.

Dieselbe Bemerkung gilt vom *Chlorsilicium*, so dafs man um eine Condensation in ganzen Zahlen zu haben, genöthigt ist zu schreiben für die Formel des Chlorsiliciums

$$Si\,Cl_2 = 4 \text{ Vol. und } Si = \tfrac{2}{3}.22$$

und für die des Chlorzirconiums

$$Zr\,Cl_2 = 2 \text{ Vol. und } Zr = \tfrac{2}{3}.68.$$

Diefs giebt für die theoretische Dampfdichte des Chlorzirconiums 8,02 statt der durch den Versuch gefundenen 8,15. Diese Resultate bestätigen die Ansicht der Chemiker, die mit Berzelius und Dumas dahin neigen, Silicium und Zirkonium in eine und dieselbe Gruppe zu stellen.

Wir halten das Problem der Bestimmung der Dampfdichten bei den festen Temperaturen der Siedepunkte des Quecksilbers und Schwefels auf die praktischste und leichteste Weise gelöst, und fordern die Chemiker, welche flüchtige organische Substanzen zu untersuchen haben, die einer Temperatur von 350° oder gar von 440° widerstehen, dringend auf, ihre Operationen unter den von uns gewählten Umständen auszuführen. Es sind damit verknüpft: grofse Sicherheit für den Arbeiter, beträchtliche Zeitersparung, die Anwendung leicht mit Gas zu erhitzender Apparate, und endlich der Vortheil, bei so weit vom Siedepunkt der Substanz entfernten Temperaturen operiren zu können, dafs man nicht mehr die seit der Arbeit des Hrn. Cahours so wohl bekannten Anomalien zu befürchten hat.

XIII. *Ueber die Dampfdichtigkeiten bei sehr hohen Temperaturen;* von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost.*

(*Compt. rend. T. XLIX, p.* 239, Auszug.)

Die Bestimmung der Dampfdichte schwer flüchtiger Körper ist, heut zu Tage, bei den Meſsmitteln, die uns die Physik liefert, eine fast unmögliche Operation; indeſs interessirt sie die Chemiker im höchsten Grade, indem sie ihnen Belege zur Stütze der groſsen Gesetze der Wissenschaft giebt, von denen man gegenwärtig annimmt, zwar nur nach Induction, aber auf eine wohl begründete Weise, daſs die Anwendung auf chemische Erscheinungen unabhängig sey von der Temperatur, bei welchen diese von Statten gehen. Die höchsten Temperaturen, bei denen man bisher operirt hat, gehen nicht viel über 500 Grad. Man findet sie angewandt von Hrn. Dumas in seiner groſsen Arbeit über das Mariotte'sche Gesetz und von Hrn. Mitscherlich [1]). Nach sehr zahlreichen Versuchen ist es uns gelungen die drei groſsen Schwierigkeiten zu überwinden, welche unsere Vorgänger auf diesem Wege aufgehalten haben und welche entspringen aus der Natur der anzuwendenden Gefäſse, aus der Constanz der Temperatur während der Dauer des Versuchs und endlich aus der Bestimmung der Temperatur selbst.

Das Gefäſs, dessen wir uns bedienten, ist ein enghalsiger Ballon aus Porcellan, von 280 Cubikcentim., den Hr.

1) In Hrn. Malaguti's *Traité de chimie* lesen wir, daſs Hr. Bineau für die Dichtigkeit des Schwefeldampfes bei 1000° die Zahl 2,218 gefunden habe. Wir haben die Beschreibung der von Hrn. Bineau angewandten Apparate und Methoden in fast allen wissenschaftlichen Sammelschriften und in jenem Buche selbst aufgesucht, aber nirgends etwas gefunden. Wir bedauern daher aufrichtig, nicht von einer Arbeit sprechen zu können, deren Genauigkeit durch den Namen des Verfassers verbürgt ist. Wir vermuthen sogar, daſs es eine Interpretation der bei niederen Temperaturen erhaltenen Zahlenwerthe war, wodurch Hr. Bineau zu den genauen Zahlen 2,218 und 1000° gelangte.

Gosse, zu Bayeux, die Gefälligkeit hatte, mit äufserster Sorgfalt für uns anfertigen zu lassen. Dieser Ballon ist unvollkommen verschlossen durch einen kleinen Porcellancylinder von 1 bis 2 Millim. Durchmesser, der drange in den engen Hals eintritt. Am Schlusse des Versuchs schmilzt man diesen Cylinder vor der Knallgas-Lampe auf einer kleinen Strecke und befestigt ihn dadurch in dem ausgeschweiften Theil des Halses, was einen hermetischen Verschlufs gewährt, der das Vacuum sehr gut aushält.

Dieser Ballon ist eingeschlossen in ein, schon von uns beschriebenes [1]), eisernes Destillationsgefäfs, in welchem wir Metalldämpfe zur Hervorbringung einer constanten Temperatur anwenden, genau wie man einen verschlossenen Raum mittelst des Dampfes von siedendem Wasser auf 100°, oder, wie wir schon gethan [2]), mittelst des Dampfes von siedendem Quecksilber oder Schwefel unveränderlich auf 350° oder 440° bringt. Bei den Versuchen, die wir heut veröffentlichen, bedienten wir uns der Dämpfe von siedendem Kadmium (860°) oder siedendem Zink (1040°). So erhielten wir in der Temperatur eine Constanz, die wir durch die empfindlichsten Mittel verificirten.

Was die Temperatur betrifft, so haben wir die Schwierigkeiten ihrer genauen Bestimmung dadurch überwunden, dafs wir immer mit Gefäfsen von gleichem Material und gleicher Räumlichkeit arbeiteten, und in diese folgweise Joddampf [3]) und den Dampf des zu untersuchenden Körpers brachten. So erhielten wir in grofser Schärfe das Verhältnifs der Dichtigkeiten dieser beiden Dämpfe, von denen die eine, die des Jods, von unseren Vorgängern und auch von uns selbst mit grofser Genauigkeit bestimmt worden ist. Die Bestimmung der Temperatur wird auf diese Weise vollkommen unnöthig.

1) *Comptes rendus, T. XLV, p.* 821 (Siehe die vorhergehende Notiz).

2) Ebendaselbst.

3) Der Joddampf wird bei dieser Art von thermometrischer Bestimmung einfach deshalb statt der Luft genommen, weil er etwa neun Mal schwerer ist als diese, die Fehler der Wägungen also weniger belangreich macht.

Wir können in diesem kurzen Auszuge weder die Apparate, noch das angewandte Verfahren beschreiben, und sagen blofs, dafs wir uns möglichst an die Verfahrungsarten des Hrn. Dumas gehalten haben, nur abändernd, was die Natur der Operationen unter den von uns gewählten Operationen unthunlich machte; wir haben uns hierbei immer sehr wohl befunden. Zum Belege unserer Methode geben wir hier einige unserer hauptsächlichsten Bestimmungen.

Schwefel. Bei der Temperatur 860° ist seine Dampfdichte schon 2,2 [1]); damit indefs diese Zahl definitiv würde, mufste sie von dieser Temperatur ab unveränderlich seyn [2]). Und wirklich ist dem so, denn noch bei 1040° fanden wir dieselbe Zahl, deren Feststellung auf mehr als ein Dutzend übereinstimmender Versuche beruht. Man kann demnach mit Sicherheit annehmen, dafs das Aequivalent des Schwefels (16) ein Volum Dampf repräsentirt wie der des Sauerstoffs (8).

Selen. Der Selendampf bietet dieselben Anomalien dar wie der Schwefeldampf. Bei 860° ist seine Dichte 8,2; bei 1042° nicht mehr als 6,37. Erst von 1200° oder 1400° ab hoffen wir, sie constant zu finden. Andere Apparate, be-

1) Diese Zahlen sind berechnet aus der scheinbaren Ausdehnung der Luft und des Joddampfs im Porcellan, welches sein Volum kaum verändert bei den höchsten Temperaturen.

2) Aus den schönen Versuchen des Hrn. Cahours schliefsen wir, dafs man künftig eine Dampfdichte-Bestimmung nur dann als definitiv betrachten kann, wenn zwei Versuche, bei genügend von einander abstehenden Temperaturen angestellt, dieselben Resultate liefern. Ein einziger Versuch ist demnach ungenügend, das will sagen, dafs man sich auf eine Dampfdichte nicht eher verlassen kann, als bis sie oberhalb der Temperatur erhalten worden ist, bei welcher der Dampf dem Ausdehnungsgesetz der Gase folgt und den Coëfficienten 0,00367 besitzt. Nur dann sind die Zahlen vergleichbar, und zur Verification des Gay-Lussac'schen Volumengesetzes brauchbar. Indefs müssen wir doch hier vieler Versuche erwähnen, die zwar mit einer constanten Störungsursache behaftet waren, aber uns doch beim Quecksilber eine sonderbare Ausnahme von dieser Regel zeigten. Genöthigt unsere Versuche für den Augenblick zu unterbrechen, begnügen wir uns diese Thatsache anzugeben, die sich in der Folge vielleicht nicht bestätigen wird. Wir behalten uns vor, diese wichtige Untersuchung nächstens wieder aufzunehmen.

ruhend auf anderen Principien und bei den höchsten Temperaturen anwendbar, die wir gegenwärtig vorbereiten, werden uns ohne Zweifel zu der Zahl 5,44 gelangen lassen, welche die Theorie und die Analogie des Schwefels mit dem Selen angegeben.

Phosphor. Seine Dampfdichte, genommen bei 1040°, ist 4,5 = 1 Volum (berechnet 4,4), entsprechend dem allgemein angenommenen Aequivalent dieses Körpers.

Kadmium. Seine Dampfdichte, genommen bei 1040°, ist 3,94 = 2 Volumen (berechnet in dieser Hypothese, wäre sie 3,87).

Salmiak. Beobachtet bei 1040° ist seine Dampfdichte 1,01 = 8 Volumen (berechnet 0,92).

Aluminiumbromür. Beobachtete Dampfdichte 18,62 = 2 Volumen (berechnet = 18,51).

Aluminiumjodür. Beobachtete Dampfdichte 27,0 = 2 Volumen (berechnet = 27.8).

Die beiden letzten Zahlen sind aus den mit Schwefeldampf gemachten Versuchen berechnet. Das Aluminiumjodür besitzt eine auffallende Eigenschaft, die darauf deutet, dafs seine beiden Bestandtheile durch eine recht schwache Verwandtschaft vereinigt sind. Diefs Jodür schmilzt bei 125° und siedet bei 350°. Bei dieser Temperatur verhält sich sein Dampf, wie wenn er aus reinem Aluminium in einem eigenthümlichen Zustand von Isolirung bestände. Er brennt an der Luft bei Berührung mit einem entzündeten Körper, dabei Jod und Aluninium gebend. Gemischt mit Sauerstoff in einem widerstehenden Gefäfs verpufft er lebhaft unter Einflufs eines elektrischen Funkens oder bei Annäherung einer Kerzenflamme, wie es ein Gemisch von brennbarem Gase und Sauerstoff thut. Offenbar sind die Bestandtheile des Aluminiumjodürs in den eigenthümlichen Zustand übergeführt, in welchen alle complexen Körper gelangen, wenn sie der Wirkung einer hinreichend erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, d. h. die Erscheinung zeigen, welche der Eine von uns das Phänomen der Dissociation zusammengesetzter Körper genannt hat.

XIV. *Bemerkungen über optisch zweiaxige Turmaline; von Bergrath Dr. Jenzsch.*

Ein $6\frac{3}{4}$mm langer rosenrother Turmalin-Krystall von Elba, an dessen beiden Polen die Basis vorherrscht, eine rechtwinklig zur Turmalinsäule geschnittene $3\frac{1}{2}$mm dicke Platte eines gröfseren rosenrothen Turmalins von Elba, eine ebenfalls rechtwinklig zur Turmalinsäule geschnittene $1\frac{1}{2}$mm dicke Platte eines hyacinthrothen, grün umrandeten Turmalin-Krystalls von Penig in Sachsen und zwei parallel zur Basis geschnittene $1\frac{3}{4}$mm dicke Platten eines blafsgrünen, rosenroth umrandeten Turmalin-Krystalls von Penig, an dessen einem verbrochenen Ende noch Spuren eines rosenrothen mittelsten Kernes, welcher mit dem äufseren rosenrothen Saume in einem gewissen Zusammenhange zu stehen schien, sich befanden, wurden sowohl zwischen der Turmalinzange, als auch unter einem zu Beobachtungen mit convergirend polarisirtem Lichte eingerichteten Mikroskope untersucht.

Bei allen übereinstimmend, besonders schön aber bei der hyacinthrothen Platte, zeigte sich ein *ovales* Ringsystem mit zwei dunkeln *Hyperbeln*, welche sich bei einer Drehung des Objectes um 360° vier Mal, scheinbar zu einem Kreuze, schlossen, aber in den vier rechtwinklig auf einander stehenden Zwischenrichtungen wieder sehr deutlich aus einander traten. Aus den von mir angestellten Beobachtungen ergab sich:

1) dafs die von mir untersuchten *Turmaline optisch zweiaxig* sind;
2) dafs die spitzen Winkel, welche die optischen Axen dieser Turmaline, ziemlich klein sind;
3) dafs die optische Mittellinie mit der Axe der Turmalinsäule zusammenfällt.

Bei näherer Prüfung der erwähnten Umrandungen ergab sich aber, dafs der äufsere grüne Turmalin-Mantel mit dem hyacinthrothen Turmalin-Krystalle, sowie der blafsro-

senrothe Turmalin-Saum mit dem blafsgrünen Turmalin-Krystalle nach einem bestimmten Gesetze regelmäfsig verwachsen ist; an den drei Turmalinplatten von Penig sieht man nämlich unter dem Polarisations-Instrumente, dafs in constanter Weise die Hyperbeln im Turmalin-Mantel eine zu den Hyperbeln im Turmalin-Kerne um 90° gedrehte Lage einnehmen.

Man könnte in Versuchung kommen, wenn auch wohl noch nicht sämmtliche, so doch vielleicht die beschriebenen Turmaline von Elba und Penig ihrer Krystallform nach zwar dem drei- und einaxigen (hexagonalen) Systeme sehr nahe stehend, dennoch aber wohl dem zwei- und eingliedrigen, oder wohl auch sogar dem ein- und eingliedrigen Krystallsysteme angehörend betrachten zu wollen; welch' eine Meinung in Hrn. Breithaupt's wichtiger Beobachtung, dafs an den vielen Turmalinen, welche er genau messen konnte, die Flächen eines und desselben Rhomboëders in ein Rhomboëder-Drittel und in ein Rhomboëder-Zweidrittel oder in drei Theilgestalten, in dreierlei Rhomboëder-Drittel zerfallen, einige Unterstützung finden möchte.

XV. *Ueber den Triphylin von Bodenmais; von F. Oesten.*

Im letzten Hefte dieser Annalen S. 511 macht Hr. Wittstein mich in Betreff meiner Arbeit über den Triphylin von Bodenmais [1]) darauf aufmerksam, dafs dieses Mineral bereits von ihm im Jahre 1852 [2]) untersucht und für dasselbe die schon von Fuchs aufgestellte Formel $\dot{R}_3 \overset{\therefore}{P}$ ebenfalls gefunden sey; dafs ich aber neben anderen Angaben diese Arbeit ganz unerwähnt gelassen hätte. Dieses Versehen kann nur dadurch in etwas entschuldigt werden, dafs ich die Angaben über die Zusammensetzung des Triphylin aus Rammelsberg's Handwörterbuch der Mineralogie (letztes Supplementheft vom Jahre 1853) zusammenstellte, in welches die Untersuchung von Wittstein aus Versehen nicht aufgenommen worden ist.

Aufserdem bemerkt Hr. Wittstein, dafs von ihm neben Eisenoxydul noch Eisenoxyd gefunden sey. Das von ihm zur Untersuchung angewandte Mineral war, wenn auch nicht im mindesten verwittert, doch von einer schön hell*blauen* Farbe, welche darauf hindeutet, dafs dasselbe das Eisen nicht als reines Oxydulsalz, sondern als phosphorsaures Eisenoxyduloxyd enthält.

Ich mache daher wiederholt darauf aufmerksam, dafs von mir nur ein hell graugrünes, fast weifses, aber *nicht bläuliches* Material zur Analyse verwandt ist, indem letzteres als schon in Zersetzung begriffenes Mineral betrachtet wurde. Das von allen blauen Stücken befreite fast weifse Mineral löst sich bei Abschlufs der atmosphärischen Luft fast farblos in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf und giebt mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von Schwefel. Die blauen Stücke lösen sich mit dunkelgelber Farbe und geben mit Schwefelwasserstoff eine weifse Trübung.

1) Diese Ann. Bd. 107, S. 436.

2) Wittstein, Vierteljahresch. für pr. Pharm. Bd, 1, S. 506.

Es scheint somit in dem reinen noch nicht zersetzten Triphylin kein Eisenoxyd, sondern alles Eisen in Form von Eisenoxydul enthalten zu seyn.

Uebrigens weichen die Resultate der Analyse von Wittstein und mir ziemlich bedeutend von einander ab, wie folgende Zusammenstellung ergiebt:

	Wittstein's Analyse	meine Analyse
Phosphorsäure	41,092	44,189
Eisenoxyd	3,310	—
Eisenoxydul	35,616	38,215
Manganoxydul	11,404	5,630
Magnesia	0,488	2,390
Kalk	Spur	0,758
Lithion	5,470	7,687
Kali	0,078	0,040
Natron	0,877	0,738
Kieselsäure	—	0,400
Wasser	1,034	Spur
	99,369	100,047

Die von mir befolgte Methode, aus dem Gemische der drei Alkalien das Lithion in Form von salpetersaurem Salze durch Alkohol und Aether abzuscheiden, giebt genauere Resultate, als die von Wittstein angewandte, nämlich die Trennung des Lithion durch Alkohol und Aether bei den Chloralkalien zu bewirken.

XVI. *Ueber die Darstellung einer Glasmasse welche im elektrischen Lichte frei von Fluorescenz ist; vom Fürsten zu Salm-Horstmar.*

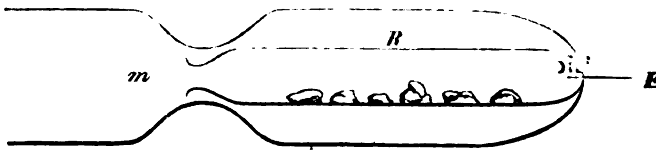
Da die käuflichen Glasröhren alle im elektrischen Licht Fluorescenz-Farben geben, wodurch die Reinheit der elektrischen Lichterscheinungen in evacuirten Röhren gestört

wird, so stellte ich mir die Aufgabe, ein von diesem Fehler freies Glas darzustellen.

Es gelang mir ein solches Glas aus gereinigtem Borax darzustellen auf folgende Weise. Der gereinigte Borax wurde in kochendem destillirtem Wasser gelöst, im Verhältnifs von 2 Loth Borax auf 236 Grm. destillirtem Wasser. Um jede Spuren von schweren Metallen möglichst daraus zu entfernen, wurde in die etwas abgekühlte Lösung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe hatte, dann verkorkt und 8 Tage stehen gelassen an einem erwärmten Ort, worauf der schwarze geringe Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat durch einen Strom von kohlensaurem Gas vom meisten Schwefel befreit, durch Erwärmen ohne Kochen abfiltrirt. Das Filtrat enthielt aber noch eine Schwefelverbindung mit Natron. Es wurde daher mit Essigsäure schwach angesäuert und weil sich die entstehende Schwefeltrübung nicht vollständig abfiltriren liefs, so wurde die Flüssigkeit eingeengt und ohne Weiteres in der Platinschale abgedampft und darin so lange stark erhitzt (ohne Glühen der Schale) bis die schaumige Masse trocken war, worauf sie im Platintiegel geschmolzen wurde. Es gab ein Kohle haltendes Glas, weshalb dieses wieder in kochendem Wasser gelöst, die Trübung abfiltrirt und das bräunliche Filtrat wieder in Platin calcinirt und im Platintiegel bei anhaltender Hitze geschmolzen wurde. Hierdurch wurde ein farbloses Glas erhalten, ohne dafs der Platintiegel merklich angegriffen wurde. Es fanden sich zwar bunt angelaufene Stellen, welche aber, nach dem Reinigen mit Wasser, durch schwaches Glühen sich mit Schwefelgeruch verflüchtigten.

Dieses Glas zeigte *keine Spur* von Fluorescenz in einer mit Wasserstoffgas evacuirten Geifsler'schen Röhre. Hr. Geifsler stellte den Versuch in meiner Gegenwart auf folgende Weise an, die er sich ausdachte. Er legte ein röhrenförmiges Stückchen von diesem Glase, ein Röhrenstückchen von grün- und eins von blaufluorescirendem Glas, ein Stückchen Chlorophan und ein Stückchen gereinigtes

Boraxglas, welches durch *Glühspan* eines Eisendrahtes topasgelb gefärbt war, in eine Glasröhre von *sehr dünnem* Glase, schob diese nun in eine zu evacuirende Glasröhre und



schmolz die Elektrode *E* in diese Röhre und zugleich mit der äufseren Röhre zusammen, so dafs der ganze Lichtstrom dieser Elektrode durch die innere Röhre gehen mufste. Bei *m* war, um mein gereinigtes Boraxglas auf die stärkste Probe zu stellen, ein wulstiger Rand aus diesem Glas an die verengte Mündung der inneren Röhre angeschmolzen.

Das Resultat war, dafs der Chlorophan schön grün fluorescirte, die beiden Glasröhrenstückchen wie unter anderen Umständen ihre blaue und ihre grüne Fluorescenz sehr deutlich zeigten, mein gereinigtes farbloses Boraxglas aber keine Spur von Fluorescenz gab, jedoch merkwürdiger Weise das durch Eisenglühspan gelb gefärbte Boraxglas auch *keine* Fluorescenz, sondern nur seine gewöhnliche gelbe Farbe zeigte. Die äufsere Glasröhre zeigte, *soweit die innere Glas röhre reichte,* keine Spur ihrer eigenthümlichen Fluorescenz weil das Glas der inneren Röhre ihr Lichtschirm war; und die innere Röhre zeigte, weil sie von sehr dünnem Glas war, nur an einzelnen runzlichen Stellen in der Nähe der Elektrode ihre grüne Fluorescenz; so dafs das Auge durch das Glas der Röhren nicht gestört wurde.

Das Boraxglas hat unter Anderen den grofsen Fehler, dafs es wegen seiner Leichtflüssigkeit und Sprödigkeit sich an gewöhnliches Glas nicht anschmelzen läfst, indem es beim Erkalten abspringt. Dieses Hindernifs hat Geifsler eben durch die so sinnreiche Anordnung des Versuchs umgangen. Ich hoffe aber noch eine Glasmasse zu combiniren, welche als wirkliche Löthmasse an beide Glasmassen angeschmolzen werden kann; denn Röhren lassen sich aus dem

Boraxglas bilden, aber freilich nur mit grofser Kunstfertigkeit, weil in diesem Glase die Temperaturen der Flüssigkeit und der Zähigkeit zu nahe beisammen liegen.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch bemerken, dafs ich zwei Prismen aus wirklichem Glase besitze, welche, wenigstens im Lichtkegel des Sonnenlichts, *keine Spur* von Fluorescenz zeigen. Das Eine ist von Merk in München und soll Flintglas seyn. Dagegen habe ich anderes Flintglas was *grün* fluorescirt im durchfallenden Sonnenlichtkegel des Brennglases.

XVII. *Ueber die Kieselsäure der Hohöfen; von H. Rose.*

In meiner Abhandlung »über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure [1])« erwähnte ich eines merkwürdigen Vorkommens derselben als Hüttenproduct in den Spalten sowohl des Gestells von ausgeblasenen Hohöfen, als auch in denen der Eisensauen in demselben. Ich hatte nur Gelegenheit mir eine höchst kleine Menge dieser Kieselsäure ($\frac{1}{7}$ Grm.) zu verschaffen; die Bestimmung des specifischen Gewichts derselben mufste daher unsicher seyn. Es wurde indessen leichter als das der krystallisirten Kieselsäure gefunden.

Hr. Wöhler hatte die Güte mir eine beträchtliche Menge dieser faserigen Kieselsäure aus einem Hohofen von Rübeland im Harze zu übersenden, um die Versuche wiederholen zu können. Sie bestand wie die früher untersuchte, aus seidenglänzenden Fasern in concentrischen Lagen um einen Mittelpunkt gruppirt. Hin und wieder fanden sich in der vollkommen weifsen Kieselsäure schwarze Punkte von Eisen und Graphit und einige wenige aufserordentlich kleine Würfel von gelbrothem Cyan-Stickstofftitan ($Ti\text{€}y + 3Ti^3N$).

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 1.

Die Kieselsäure wurde sorgfältig von diesen Einmengungen getrennt; es war aber nicht möglich, sie ganz davon zu befreien, denn mit der Lupe waren nach dem sorgfältigen Aussuchen noch hie und da kleine schwarze Punkte zu bemerken. Sie wurde darauf von Hrn. Oesten einer Untersuchung unterworfen.

1,197 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht 2,32. Sie hatte also die Dichtigkeit einer Kieselsäure, die so stark wie möglich ohne zu schmelzen erhitzt worden war.

Die gefundene Dichtigkeit ist indessen wohl um ein sehr weniges zu hoch, wegen der geringen Menge von Eisen, die sie enthielt. Wurde sie im befeuchteten Zustande der Luft ausgesetzt, so wurde sie nach dem Eintrocknen an einigen wenigen Stellen durch Eisenoxyd schwach gelb gefärbt. Es war eine Digestion mit Chlorwasserstoffsäure absichtlich vermieden worden.

Wurde diese Kieselsäure darauf mit Natronkalk geglüht, so wurde eine höchst geringe Menge von Ammoniak erhalten, das in Platinsalmiak verwandelt, einen Gehalt von nur 0,07 Proc. Stickstoff in der Kieselsäure entsprach. Dieser Gehalt ist indessen ein wenig zu gering, weil die Glasröhre beim Glühen sprang, ehe die Operation vollkommen beendet war. Man kann daher den Stickstoffgehalt wohl richtiger zu 0,1 Proc. annehmen.

Ein anderer Theil der Kieselsäure, welcher minder rein von den Einmengungen erhalten werden konnte, wurde mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, um das Eisen daraus auszuziehen. 0,631 Grm. der so gereinigten Kieselsäure lösten sich in Fluorwasserstoffsäure und ließen sich durchs Erhitzen bis auf einen sehr geringen Rückstand vollkommen verflüchtigen. Derselbe wurde mit etwas Schwefelsäure befeuchtet, erhitzt um den größten Theil der überschüssigen Schwefelsäure zu verjagen, und darauf nach dem Erkalten mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt. Die Lösung trübte sich beim Kochen durch Ausscheidung von 0,004 Grm. Titansäure; die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterließ nach dem Abdampfen keinen Rückstand. Durch

das Wasser blieben als ungelöster Rückstand eine Mengung von Graphit und aufserordentlich kleinen gelben Würfeln von Cyanstickstofftitan, welche letztere erst nach Abscheidung der Kieselsäure sichtbar wurden. Durch Schlemmen konnten 0,005 Grm. von diesen von 0,012 Grm. Graphit getrennt werden. Nimmt man an, dafs die gefundene Titansäure durch Lösung der Titanwürfel in Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure erhalten wurde, so entspricht dieselbe 0,003 Grm. Cyanstickstofftitan; im Ganzen wurden also 0,008 Grm. oder 1,26 Proc. Cyanstickstofftitan, so wie 1,9 Proc. Graphit aus der Kieselsäure abgeschieden.

Ich lasse es unausgemacht, ob das Ammoniak, das aus der Kieselsäure der Hohöfen durch Alkalihydrat entbunden wird, von Stickstoffsilicium oder von dem eingemengten Cyanstickstofftitan herrühre, das erst nach Auflösung der Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure sichtbar werde. Letztere Ansicht ist wohl die wahrscheinlichere.

XVIII. *Das Anblasen offener Röhren durch eine Flamme; von P. Riefs.*

Hr. Rijke hat ein einfaches Mittel aufgefunden, den Grundton einer offenen Röhre in grofser Stärke anzublasen, indem er ein in der vertical gestellten Röhre angebrachtes Drahtnetz stark erhitzt, durch das der aufsteigende Luftstrom plötzlich ausgedehnt wird (Ann. Bd. 107, S. 339). Nachträglich ist daselbst angegeben, dafs Hr. Bosfcha zuweilen einen Ton erhielt in dem Augenblicke, wo er das Netz mit der Flamme zu erhitzen begann. Die Flamme mufste dazu in einiger Entfernung von dem Netze stehen, der Ton dauerte nur einige Augenblicke und war fast die obere Octave des Grundtones.

Bei Wiederholung dieser interessanten Versuche habe

ich gefunden, dafs, bei einer Abänderung derselben, eine Flamme den Grundton der Röhre sicher anbläst, und zwar mit grofser Stärke und von längerer Dauer, als im Rijke'schen Versuche. Man braucht hierzu nur ein feines Drahtnetz an einer Stelle im oberen Drittel der Röhre anzubringen, und die Flamme vom unteren Ende aus in die Röhre einzuführen. Der Ton beginnt während die Flamme noch vom Netze entfernt ist, nimmt an Stärke, zuweilen auch an Höhe zu, wird constant, während die Spitze der Flamme das Netz berührt, und hört nach einiger Zeit auf. Je nach Beschaffenheit der Röhre, Stellung und Temperatur des Netzes, hat der Ton, der sich wenig vom Grundtone der Röhre entfernt, eine Dauer von 12 bis 70 Sekunden. Die Flamme geräth dabei in sichtbare Schwingungen und wird, wenn es eine Gasflamme ist und man sich einer kalten und engen Röhre bedient, häufig ausgelöscht. Obgleich der Versuch auch mit einer Kerzenflamme gelingt, so verdient doch die Gasflamme den Vorzug, da zum längsten Tönen die Flamme eine bestimmte Höhe besitzen mufs, die man hier leicht findet.

Der Grundton einer Röhre wird in Rijke's Versuch durch einen kalten Luftstrom angeblasen, der an ein heifses Netz tritt und dadurch ausgedehnt wird; hier hingegen durch einen heifsen Luft- und Gasstrom, der an ein kaltes Netz tritt und sich dadurch zusammenzieht. Es mögen hier einige Beispiele davon stehen, bei welchen Glascylinder und ein Netz aus $\frac{1}{12}$ Linie dickem Messingdraht gebraucht wurden, von dem 40 Maschen nahe einen pariser Zoll einnahmen. Ich gebe die Lage des Netzes an, die bei der längsten Dauer des Tones angemerkt wurde; der Versuch selbst gestattet verschiedene Stellungen des Netzes.

Die erste Röhre war 17,4 par. Zoll lang, $11\frac{1}{2}$ Linien weit, das Netz lag $4\frac{3}{4}$ Zoll vom oberen Ende entfernt; sie gab durch den heifsen Luftstrom den Ton *fis*^{1} [1]), durch

1) Nach Sondhaufs zweckmäfsiger Bezeichnung, (in einer Abhandlung, die man im folgenden Hefte dieser Annal. finden wird) welche zugleich die Schwingungszahl angiebt, wenn man für den Namen des

den kalten den Ton f^1. Die zweite Röhre von 12 Zoll Länge, 1 Zoll Weite mit einem $2\frac{1}{2}$ Zoll vom obern Ende entfernten Netze gab durch den heifsen Luftstrom cis^2, durch den kalten c^2. Die dritte Röhre, 10,7 Zoll lang 15 Linien weit, das Netz $2\frac{3}{4}$ Zoll vom oberen Ende, gab durch den heifsen wie den kalten Luftstrom den Ton d^2. Die vierte Röhre, $7\frac{5}{6}$ Zoll lang 1 Zoll weit, das Netz 2 Zoll vom Ende, gab durch den heifsen Luftstrom g^2 von kurzer Dauer, durch den kalten Luftstrom tönte sie nicht; eine Röhre von 6 Zoll Länge $1\frac{1}{2}$ Zoll Weite konnte weder auf die eine, noch die andere Weise zum Tönen gebracht werden. An der zweiten Röhre hatte der Ton durch den heifsen Luftstrom die längste bemerkte Dauer, von mehr als 70 Sekunden. Niemals ist irgend ein Ton bemerkt worden, wenn nach dem Aufhören des Tönens die Flamme entfernt wurde; wohl aber ertönte der Grundton, wenn dann die Röhre umgekehrt wurde, so dafs, wie in Rijke's Versuch, das Drahtnetz in dem untern Theil der Röhre zu liegen kam. In beiden Fällen ging ein kalter Luftstrom an das heifse Netz, und wenn auch die Luft nach der Umkehrung der Röhre kälter war als früher, da sie jetzt durch den kurzen Theil der warmen Röhre strich, so war dafür im ersten Falle das Netz viel heifser. Das Ausbleiben jedes Tons im ersten Falle ist daher auffallend. Ebenso auffallend ist das Ausbleiben des Grundtons, wenn die Flamme in den kurzen Theil der Röhre geführt wird, da hier scheinbar eine günstige Bedingung zum Ansprechen dieses Tones gegeben ist in dem sehr heifsen Luftstrome, der an das kalte Netz tritt. Es folgt hieraus, dafs zum Ansprechen des Grundtons durch das angegebene Mittel, in einer durch ein Drahtnetz in zwei ungleiche Stücke getheilten Röhre, die Impulse die längere Luftsäule treffen müssen. Die Impulse kommen durch den kalten Luftstrom über dem Drahtnetze, durch

Tones seine Schwingungszahl in der kleinen Octave, und zu dem Exponenten die Basis 2 setzt. So ist $fis^1 = 185 . 2^1$ ganze Schwingungen; $cis^2 = 138{,}5 . 2^2$; $c^{-3} = \frac{130{,}8}{8}$ u. s. w.

den heifsen unter demselben zu Stande. In der Röhre wird nämlich durch das heifse Netz der kalte Luftstrom ausgedehnt, geht durch die Maschen und stöfst gegen die Luftsäule über dem Netze; durch das kalte Netz wird der heifse Luftstrom unter dem Netze abgekühlt, und dieser geräth zuerst in Schwingungen, die sich alsdann durch die ganze Röhre fortpflanzen.

2. November 1859.

XX. *Eine Irrlicht-Beobachtung.*

(Aus einem Schreiben an Prof. Dove vom Hrn. Schulrath Looff.)

Gotha 24. Oct. 1859.

Einer meiner talentvollsten Schüler, Theodor List, aus Lauterbach in Oberhessen, welcher Ostern d. J. mit dem Zeugnifs der Reife No. 1 mit Auszeichnung das Realgymnasium verlassen, ein junger Mann von 19 Jahren, welcher mit ganzer Liebe dem Studium der Naturwissenschaft sich hingegeben und neben klarem Verstande eine ausgezeichnete Beobachtungsgabe besitzt, besuchte mich in den ersten Tagen des Octobers und reiste am 7. Abends 6 Uhr nach seiner Heimath zurück, und zwar von hier bis Bebra mit der Eisenbahn, von da, um nicht mit der Post den grofsen Umweg über Fulda zu machen, zu Fufs über Hersfeld und Schlitz nach Lauterbach. Hier hatte er in der Nacht wandernd, Gelegenheit, Irrlichte zu beobachten. Doch ich lasse ihn wortgetreu selbst sprechen.

»Meine Wanderung erstreckte sich nicht, wie ich Anfangs gewollt, von Hersfeld bis Schlitz, sondern gleich von Bebra aus. Die Post ging erst zwei Stunden nach meiner Ankunft von Bebra nach Hersfeld; das dauerte mir zu lange, denn in zwei Stunden bin ich den Weg nach Hersfeld gegangen. Ueberall in den Dörfern war Kirmefs, das Jauchzen und Schreien der Tanzenden hörte ich bis ich grofsherzoglichen

Boden betrat. Unterwegs, zwischen Oberwegfurth und Steinbach, in unserem Lande (Grofsherzogth. Hessen) sah ich etwas, was mir von hohem Interesse war und eine bisher in mir herrschende Ungewifsheit beseitigte. Es waren diefs nämlich Irrlichter, — nicht eins, sondern nach einander wenigstens hundert. Das Fuldathal war mit sehr schweren weifsen Nebeln bedeckt und stark riechende, feuchte modrige Dünste erfüllten die Luft. Plötzlich sah ich ein Flämmchen, kaum zwei Schritt von mir am Rande der Chaussee. Ich hielt es für Täuschung. Doch der Mond schien hell und vollständig munter war ich. Um mich zu überzeugen, schritt ich auf das Irrlicht zu, aber kaum noch einen Fufs entfernt verschwand es. Doch es dauerte keine Sekunde, so sah ich ein zweites, drei, vier andere. Alle Flämmchen blieben ruhig an einem Platze stehen, machten also keine Bockssprünge und tanzten auch nicht. Indessen mufste ich mich den Lichterchen sehr behutsam nähern, wenn sie nicht verlöschen sollten, und mufste jeden Luftzug vermeiden. War ich recht vorsichtig, so gelang es mir oft, mich über die Flämmchen zu beugen und in der Distanz von $1\frac{1}{2}$ Fufs ihre Form und Farbe zu beobachten. Es waren Flämmchen von der Gröfse eines Hühnereies, die ganz ruhig auf und zwischen den Grashalmen standen. Die meisten hatten grünlich weifses Licht mit ziemlich hellem Glanze. Ich war bei einigen so glücklich, bis in die Flamme mit der Hand zu greifen; Hitze war nicht zu spüren. Bewegte ich aber nur einen Finger, so war die Lichterscheinung verschwunden. Manche entstanden mit einer Art Knall. Es war derselbe Ton, welcher bei einer Blase von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas entsteht. Noch mufs ich bemerken, dafs die atmosphärische Luft sich in vollständiger Ruhe befand. Länger als 1 bis $1\frac{1}{2}$ Minuten hielt selten ein Flämmchen Stand. Es war nämlich durch den Mond so hell, dafs ich genau das Zifferblatt an meiner Uhr erkennen konnte. Getäuscht habe ich mich nicht, denn ich habe die Sache zu genau und sorgfältig beobachtet; meine Augen waren auch vollständig klar, denn sah ich nach anderen Orten hin, so

war keine Lichterscheinung zu sehen. Die Lichterchen würden auch in diesem Falle vor mir herum in der Luft getanzt haben. Ich theile Ihnen diefs mit, weil ich glaube, meine Beobachtung wird nicht ganz ohne Interesse für sie seyn, da es doch noch viele Leute giebt, welche an der Existenz solcher Irrlichter zweifeln.«

Optische Apparate, zu haben bei J. V. Albert Sohn in Frankfurt a. M.

Ein vervollkommneter optischer Projections-Apparat nach neuer Construction, mit ganz grofsen Kalkspath-Prismen, um alle die verschiedenen Polarisations-Erscheinungen zu projiciren, für ein gröfseres Auditorium grofs objectiv auf einer weifsen Wand oder auf einem Schirm darzustellen, sowohl mit linear- als circularpolarisirtem Licht, auch andere ähnliche optische Erscheinungen zu zeigen. Bei demselben ist jede beliebige Lichtquelle anzuwenden, Sonnen- und Lampenlicht, also auch Kalk- und galvanisches Licht, ausgezeichnet gut und schön gearbeitet Fl. 140.

Nörremberg's neuer Polarisations-Apparat oder sogenanntes Polarisations-Mikroskop mit einer kleinen Abänderung; dieses besitzt ein so grofses Sehfeld, dafs man sowohl die Pole der Axenbilder im Seignettensalz, welche bekanntlich 85 Grade auseinander liegen, als auch die Polarisations-Erscheinungen in ganz kleinen Krystallplatten damit beobachten kann, von vorzüglichster Arbeit; nebst einer Sammlung von 18 verschiedenen Krystallplatten, 6 Gyps- und Glimmer-Combinationen, welche überraschend schöne optische Figuren bilden, sodann eine Viertel Undulations-Glimmer-Platte, farbige Gläser, und compensirende Quarzplatte, alles vollständig zusammen Fl. 90, einfacher und mit weniger Apparat im Verhältnifs billiger.

Kleiner sehr zweckmäfsiger Apparat welcher bei jedem Mikroskop anwendbar ist, um mittelst desselben die Polarisations-Erscheinungen mikroskopischer Objecte zu beobachten, Fl. 11.

Sammlungen schön präparirter polarisirender mikroskopischer Objecte, von Fl. 5 bis Fl. 11.

Goniometer für jedes Mikroskop anwendbar, mittelst eines doppeltbrechenden Quarzprismas die Winkel mikroskopischer Krystalle schnell und leicht zu bestimmen, Fl. 15.

Schöne Photographien des Mondes mittelst eines parallactisch aufgestellten zehnfüfsigen Reflectors auf Glas aufgenommen, und dabei ein Doppelbild fürs Stereoskop nicht ganz als Vollmond in seiner gröfsten Libration gesehen mit Berücksichtigung der Entfernung und Lichtstärke Fl. 5.

Verbesserte achromatische Stereoskope, versehen mit starker Vergröfserung, sowie mit mechanischer Einrichtung um gleichzeitig 25 Bilder aufzunehmen, und eine reiche Auswahl der schönsten und neusten Bilder.

Eine Sammlung wissenschaftlich stereoskopischer Bilder und Zeichnungen, um die verschiedenen wissenschaftlich interessanten stereoskopischen Erscheinungen zu zeigen und zu erläutern, Fl. 2, vollständiger Fl. 4 bis Fl. 12.

Apparat zur konischen Refraction, neuer Construction, um mittels Lupe und unter dem Mikroskope diese Erscheinung in der Reihenfolge seiner Veränderung zu beobachten, Fl. 10 und höher.

Engel's Gypsmodell der Fresnel'schen Wellenoberflächen des Lichtes, mit Stativ, ausgezeichnet schön gearbeitet, Fl. 17 bis 30. Beer's Modelle zur Erläuterung der Fortpflanzungs-Verhältnisse des Lichtes in zweiaxigen Mitteln, des Plechroismus und der Polarisations-Verhältnisse der Atmosphäre Fl. 6, und Müller's Modelle zur Erläuterung der Farbenerscheinungen im polarisirten Lichte, und in den ein- und zweiaxigen Krystallen, Fl. 7 und Fl. 11.

Müller's Wellenscheibe oder Stampfer'sche Scheibe mit zwei neuen Zeichnungen zur Erläuterung der ver-

schiedenen Wellenbewegungen mittels Seil, im Wasser und in der Luft Fl. 8.

Kobel's Stauroskop zu rascher leichter Untersuchung und Bestimmung von Fragmenten von Krystallen, Mineralien, und chemischen Präparaten, welchem Krystallsysteme sie auch angehören, besonders von solchen Fragmenten, welche aus Mangel an ausgebildeten Flächen etc. zur Prüfung auf andere Weise nicht geeignet sind, Fl. 22, ohne Nicol und Krystalle Fl. 14.

Kobel's complementares Stereoskop Fl. 25.

Haidinger's dichroskopische Lupen Fl. 6 bis Fl. 9.

Sammlungen von dichroïtischen und trichroïtischen Mineralen, von Platten und Würfeln, und chemischen Präparaten.

Sehr vollständige Sammlungen von Platten, um alle interessante Polarisations-Phänomene zu zeigen, von ein- und zweiaxigen Krystallen und chemischen Präparaten, dergleichen Würfeln, welche drei oder vier Phänomene gleichzeitig zeigen. Sammlungen von Krystallen nach sehr verschiedenen Richtungen geschnitten, um die verschiedenartigen Figuren in demselben Krystall zu zeigen. Ausgezeichnet schöne Nicols und Turmalinzangen, überhaupt alle zur Polarisation des Lichtes nöthigen Apparate und Mineralien.

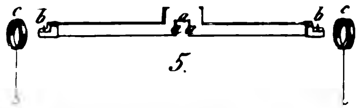
Ein kleiner Apparat mit zwei übereinander drehbaren feinen Liniengittern, mittelst dessen man verschiedene interessante, und eine neue Beugungs-Erscheinung zeigen kann, Fl. 7.

Kreisgitter und die verschiedenen Nobert'schen Gitter.

Ein kleiner netter Apparat zu den Interferenzstreifen, und Parallelspiegel Fl. 6.

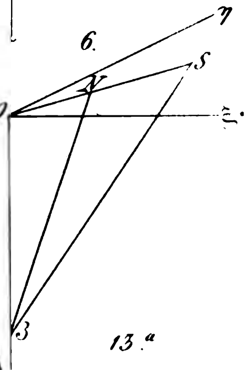
Ein Apparat, um auf eine einfache Weise sehr leicht und schön die Interferenzerscheinungen anzustellen, Fl. 9.

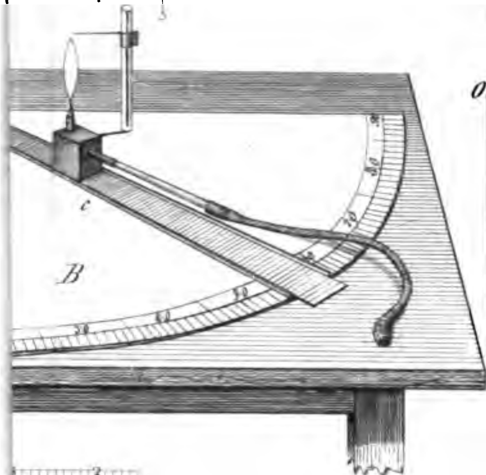
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstraſse 18.



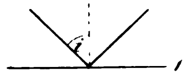
5.

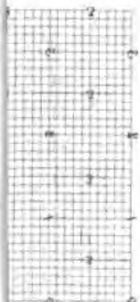
6.



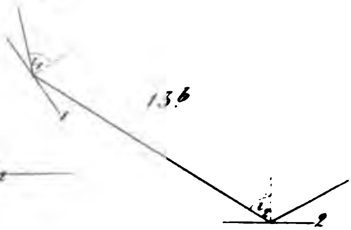


13.a

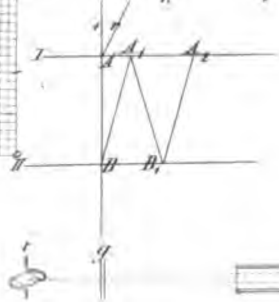




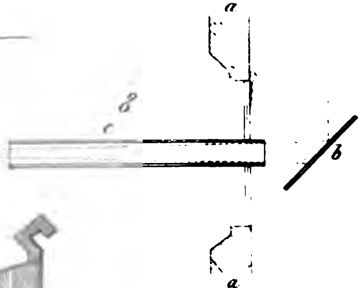
13.b



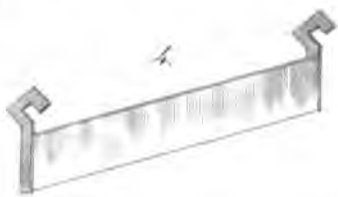
7.

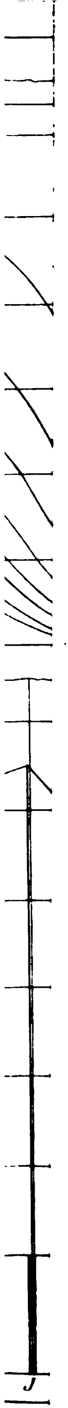


8



4.





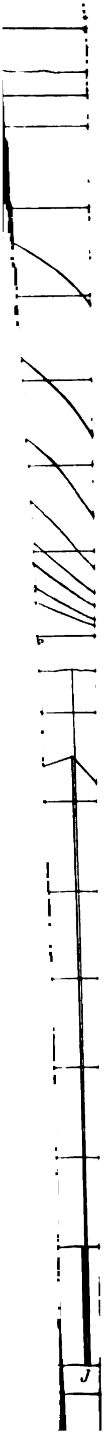

J

Fig. 15.

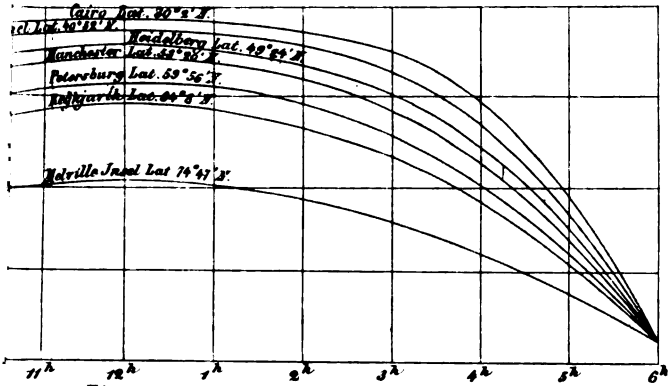
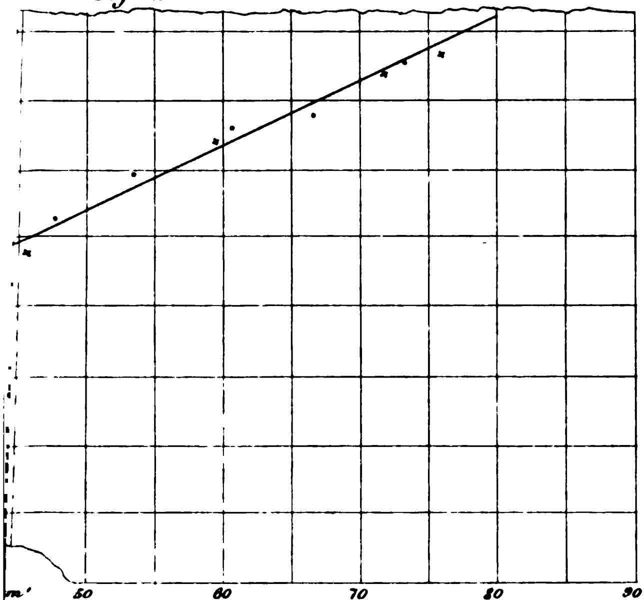


Fig. 12.



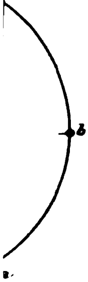
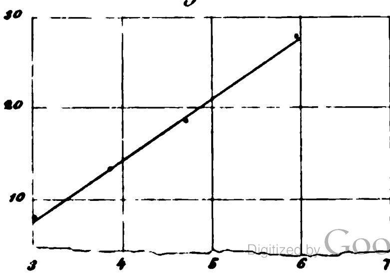


Fig. 11.



Wiederverkäufern bei Partie

sehr leicht abzune

Im Preise d

B.

aus kreuzförmigen, starket Thonzelle,

a. mit Eisen-Ein Thlr. 15 Sgr.
b. do. „ 5 „

C.

a. mit Platinblec Thlr. 15 Sgr.
b. do. „ 15 „
c. do. „ 20 „

D.

aus Gas-Retorten-Remane

(Unter Anwendung pet.)

a. die Kohlenpla Sgr. 6 Pf.
b. „ „ „ — „
c. „ „ „ 6 „

E.

a. mit sätzen.

No.	4.
Höhe des Zinkes:	3 Zoll.
à Element ohne Klemme:	10 Sgr.
dito mit „	16 Sgr.
100 Stück ohne „	30 Thlr.
dito. mit „	40 Thlr.

F.

aus plattirten Silberplatte

a. mit platinirter Thlr. 20 Sgr.
b. do. „ — „

G.

1. Kohlen-Platten-Elemen Polschraube.

3 Zoll.
36 Sgr.

2. Kohlencylinder-Eleme

I	3 Zoll.
à	35 Sgr.

ein angemessener Rabatt.

1. Koh

F

Durchme

2. Kohl

d

3. Kohl

g

P

4. Kohl

d

5. Kohl

st

w

A

6. Kohl

ge

su

7. Kohl

st

III. Complete galvan

A. Bunsen'sche Kohlen-E

(Kohlencylinder mit Armatur, Glas, Thonzel

1. **Kohlen-Elemente, mit einfacher Kupferfassung**

No.	0.	1.	2.
Höhe des Cylinders:	12	8	$7\frac{1}{2}$
Durchmesser „ „	6	4	$3\frac{1}{2}$
à Element complet:	185	55	45

2. **Kohlen-Elemente, mit starker abnehmbarer Kupfe**
der Contact-Seite des Kupferblechs, entstandene Oxyc

No.	0.	1.	2.
à Element complet:	210	70	60

3. **Kohlen-Elemente, nach Construction der bei den geführten:** mit breiter umgegossener Bleifassung, in w Polklemme trägt.
Im Preise der vorstehend unter **1** aufgeführten E

4. **Kohlen-Elemente, nach Construction der bei den G** der Kohlencylinder mit ebenem Boden, frei auf einer Blei
Im Preise der vorstehend unter **1** aufgeführten

5. **Kohlen-Elemente, nach Angabe des Königl. Dänisc struirt, und bei den Dänischen Telegraphen-Statio** welche auf freiliegendem darunter befindlichem Bleist An- und Ablegen, um etwa entstandenes Oxyd abzubi
Im Preise der vorstehend unter **2** aufgeführten E

6. **Kohlen-Elemeten nach Construction der bei den geführten:** einfache Kupferfassung mit Gutta-Percha-B sung aufliegt, zum Schutz der Fassung gegen die Säu
Im Preise der vorstehend unter **1** aufgeführten E

…sener Rabatt.

ische Batterien.

lemente, complete.

le, Zink-Einsatz und Polschraube.)

2a.	3.	4.	5.	6.	
6½	5	4¼	3	2	Zoll.
3	3	2⅞	2	1¼	„
40	35	30	26	20	Sgr.

rfassung, zum An- und Abschrauben, um das, auf
l abzubürsten.

2a.	3.	4.	5.	6.	
50	45	40	30	26	Sgr.

Königl. Preussischen Telegraphen-Stationen ein-
elche der Bleistreifen eingegossen ist, welcher die

Elemente.

rossherzoglich Badischen Stationen eingeführten:
platte stehend, an welche die Leitung angebracht ist.
Elemente.

hen Telegraphen-Directors Herrn Faber con-
nen eingeführt: mit abnehmbarer Kupferfassung,
reifen festgeschraubt ist; letzterer jeder Zeit zum
irsten.
Elemenet.

Königl. Sächsischen Telegraphen-Stationen ein-
ezug; der obere Rand des Cylinders, wo die Fas-
ıre mit Wachs getränkt.
Elemente.

l. Schwedischen Stationen arbeitenden mit
f einer Seite der Kohlenwand **angeschraubt:**

Pol . . 8 „

a) **Kupferdraht**

In 32 N

No. 16° & 15°		14	2° & 1°
à Pfd.	2¼		3¾ Thlr.
No. 1 & 2		3 & 4	16
à Pfd.	4	4¼	13 Thlr.

(Die Numm
No. 16° is 1° : ¼ mm dick.
No. 2 : verwendet.
No. 8 :

Bei

b) **Kupferdraht mit Ba**

	4.	5.
	⅚	3 Thlr.

c) **Neusilberdraht mit**

d) **Silberdraht mit Sei**

A

1. **Galvanometer** nach lichsten Strom empfindlich, zugeitãt 12 Thlr.
2. **Galvanoplastischer** ch Eisenlohr . 8 Thlr.
3. **Tangentenboussole** . 12½ Thlr.
4. **Sinusboussole** nach . 11 Thlr.

Außerdem werdeller-Pouillet, Faraday, Bird, Hare, Riess, Weber, Schweigger etc., in unse

Druck von H. Ertz & Co., Berlin.

rate und Geräthschaften.

uctions-Apparate.

r unten angegeben.)

rch Zusammenschieben stärker und schwächer zu
. . . . 8 Thlr.
nger, beweglicher Inductionsrolle . . . 13 „
. . . . 25 „
rie- und Inductionsstrom . . . . 27 „
scale und Elfenbeinknopf an der Induc-
ne den Kasten zu öffnen . . . . 24 „
Zoll langer Inductionsrolle, letztere mit
lle . . . . 38 „

mmhalter 25 Sgr., 2 Stück Accupunctur-Platten 15 Sgr., sponnen 15 Sgr., 2 Stück Leitungsschnüre, silberne und Element 1½ Thlr., Grove'sches Element 3 Thlr.

atterien.

er-Zink-Elementen, befindlich in einem in Quadrat-
. . . . 24 bis 36 Thlr.

licht (electrische Sonne).

ächlich mit Hülfe der unter III. G, 1. aufgeführten en, — ein sehr kräftiges, ganz constantes Licht tssäle, Comtoire, Läden, Schaufenster; ferner Bau-

ite aus französischen Platten 6¾″ hoch, à 1⅚ Thlr.,

aphen

ir-Anstalten.

eiber, Taster und Galvanometer, in Mahagony-
. . . . 60 Thlr.
. . . . 54 „
. . . . 56 „
nebst besponnenen Kupferdrähten,

Namenregister

zum

Jahrgang 1859.

(Die Bände 106, 107, 108 sind durch VI, VII, VIII bezeichnet.)

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

W.